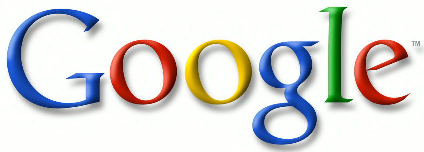
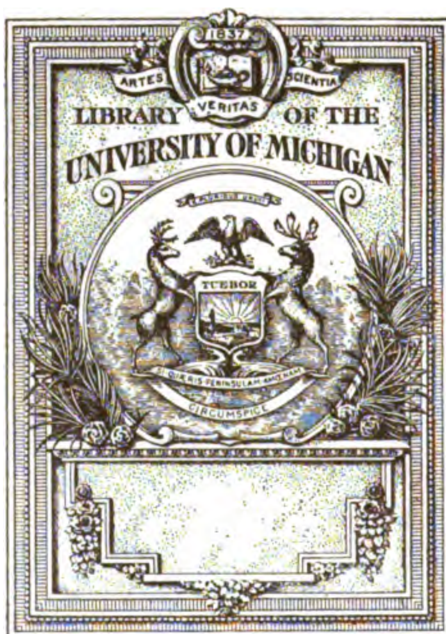

Google


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE

Analyse der Fette

und Wachsarten.

Von

Dr. Rudolf Benedikt,
weil. Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Vierte, erweiterte Auflage,
bearbeitet
von

Ferdinand Ulzer,
k. k. Professor und Leiter der Versuchsanstalt für chemische Gewerbe am k. k. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.

Mit 65 in den Text gedruckten Figuren.



Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1903.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die chemische Untersuchung der Fette, welche bis vor wenigen Jahren arg vernachlässigt war, hat in letzter Zeit eine so erfreuliche Ausbildung erhalten, daß viele der wichtigsten Fragen, welche der Handel, die Industrie, die Kontrolle der Nahrungsmittel u. s. w. an den Chemiker über die Fette zu stellen haben, ohne Schwierigkeit gelöst werden können. Der Verfasser hatte es sich bei Bearbeitung der ersten Auflage dieser Analyse der Fette und Wachsarten zur Aufgabe gemacht, das reichhaltige, in Zeitschriften chemischen, pharmazeutischen und technischen Inhalts zerstreute Material zu sammeln, systematisch anzuordnen und zum Teil auch zu ergänzen, und dabei die Hoffnung ausgesprochen, damit den Anstoß zur allgemeineren Anwendung der neueren Methoden der Fettanalyse zu geben.

Diese Hoffnung ist nicht nur reichlich in Erfüllung gegangen, sondern es hat sich auch die Forschung seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches der Ausbildung neuer Methoden zur Analyse der Fette noch intensiver zugewendet, so daß dieselbe nunmehr ein fast abgeschlossenes System besitzt, wie kaum ein anderer Zweig der technischen organischen Analyse und es scheinen kann, daß sie die Lehrmeisterin für die Untersuchung der ätherischen Öle, der Harze, Balsame und anderer Materialien werden wird.

In diesem Sinne wird die Analyse der Fette auch für den Lernenden die beste Einführung in das Studium der technischen organischen Analyse selbst sein.

Ein Vergleich der ersten mit der vorliegenden, zweiten Auflage wird zeigen, daß ich bestrebt war, den nun auch bedeutend vergrößerten Stoff noch übersichtlicher anzuordnen.

Den Herren Dr. Adolf Geitel, Leopold Mayer, O. Schweissinger, Eduard Valenta und allen andern, die mich mit ihrem Rat unterstützten, sage ich meinen besten Dank.

Zahlreiche, wertvolle Angaben sind ferner einigen größeren Werken entnommen worden, von denen ganz besonders genannt seien:

Die Fette. Nach Theodor Chateau bearbeitet und mit Zusätzen vermehrt von Dr. Hugo Hartmann. Leipzig. Wolfgang Gerhard 1864.

Lehrbuch der organischen, qualitativen Analyse von Prof. Dr. Chr. Th. Barfoed. Kopenhagen. Andr. Fred. Höst & Sohn 1881.

Die Technologie der Fette und Öle von Dr. Carl Schaedler. Berlin. Polytechnische Buchhandlung 1883.

Chemisch-technische Analyse von Dr. Jul. Post. Braunschweig. F. Vieweg & Sohn 1881.

Wien, Oktober 1891.

Dr. Rudolf Benedikt.

Vorwort zur dritten Auflage.

Mehr noch als die erste Auflage dieses Buches hat die zweite Anregung zur Arbeit auf dem Gebiete der chemisch-technischen Analyse der Fette gegeben.

Eben mit der Ausarbeitung der vorliegenden, dritten Auflage beschäftigt, wurde Prof. Benedikt plötzlich vom Tode hinweggerafft.

Von dem Verleger seines Werkes mit der Herausgabe betraut, habe ich mich bemüht, die von Benedikt eingeschlagene Richtung weiter zu verfolgen und bei Einhaltung seiner Einteilung alle wichtigeren Angaben mit Literaturzitaten zu versehen, welche jederzeit leicht ein Quellenstudium ermöglichen.

Von Werken, welchen häufiger wertvolle Angaben entnommen worden waren, sei neben den von Benedikt schon im Vorwort zur zweiten Auflage angeführten Werken noch Benedikt und Lewkowitschs Chemical analysis of oils, fats and waxes erwähnt.

Von Zeitschriften fanden in erster Linie die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin, die Chemikerzeitung,

die Zeitschrift für angewandte Chemie und die Zeitschrift für analytische Chemie neben zahlreichen anderen deutschen, französischen, englischen und italienischen Fachzeitschriften Verwendung. In allen Fällen, wo dies anging, sind jedoch bei den Literaturzitaten neben der Angabe, wo sich die Originalabhandlungen in fremden Sprachen vorfinden, noch Angaben über die Referate über diese Abhandlungen in deutschen Zeitschriften angeführt.

Es sei mir gestattet, allen Freunden und Kollegen, welche mir bei der Ausarbeitung dieses Buches mit ihrem Rat zur Seite standen, und Herrn Dr. Seidel, welcher mich auch bei Versuchen zur Erprobung der Verwendbarkeit mancher Methoden unterstützte, hiermit meinen wärmsten Dank auszusprechen und der Hoffnung Ausdruck zu geben, daß diese Auflage sich einer gleich günstigen Aufnahme erfreuen möge, wie die beiden anderen.

Wien, April 1897.

Ferdinand Ulzer.

Vorwort zur vierten Auflage.

Bei der Bearbeitung der vorliegenden, vierten Auflage dieses Buches, in welcher 49 neue Fette und Wachsarten vollständig beschrieben worden sind, wurden im wesentlichen dieselben Grundsätze weiter verfolgt, welche R. Benedikt bei der Bearbeitung der beiden ersten Auflagen und den Verfasser bei der dritten Auflage geleitet haben. Die Zusammenstellungen der Konstanten der einzelnen Fette und Wachsarten wurden über mehrfach von Seiten der Herren Fachkollegen geäußerten Wunsch in Tabellenform gebracht, und die Konstantenzusammenstellungen in den Abschnitten X und XI gänzlich umgearbeitet. Die Kapitel „Schmiermaterialien“ und „Firnis“ wurden eingehender behandelt, die Kapitel „Öllacke“, „Margarine“ und „Kunstspeisefette“ neu aufgenommen. Den zahlreichen Anregungen, welche dem Unterzeichneten von vielen Fachmännern zugekommen sind, wurde nach Möglichkeit Rechnung getragen, und zur Erleichterung der Quellenstudien wurden Literaturangaben sehr reichlich gemacht.

Die Bearbeitung einiger Kapitel dieses Buches wurde an Fachkollegen abgegeben, welche auf diesen, ihren engsten Spezialgebieten bereits seit langer Zeit tätig sind. Diesen Kollegen, den Herren:

k. k. Professor dipl. chem. J. Klaudy (Kapitel „Schmiermaterialien“ im Abschnitte IX),

Ing. chem. F. Wallenstein (Kapitel Moëllon und Dégras im Abschnitte IX) und

Dr. M. Weger (Kapitel „Sauerstoffaufnahmsvermögen der Öle“ im Abschnitte X und die Kapitel „Firnis“ und „Öllack“ im Abschnitte XII),

sei für Ihre Mitarbeiterschaft in erster Linie der wärmste Dank zum Ausdrucke gebracht. Derselbe sei ferner dem Herrn Ing. chem. F. Geißenberger für seine wesentliche Unterstützung bei der Bearbeitung der, Genußzwecken dienenden, Fette und dem Herrn Dr. J. Klimont für die freundliche Durchsicht derjenigen Kapitel, welche sein spezielles Arbeitsgebiet betreffen, ausgedrückt.

Die Bearbeitung dieses Buches wurde dem Verfasser wesentlich dadurch erleichtert, daß ihm eine große Anzahl von Fachkollegen die Separatabdrücke ihrer Publikationen eingesendet haben. Diesen Herren Kollegen, welche durch ihre Aufmerksamkeit das Zustandekommen dieses Werkes gefördert haben, ferner den Herren R. v. Angeli, J. Galatzer und A. Stöhr, welche den Verfasser in der verschiedenartigsten Weise bei seiner Arbeit unterstützt haben, und der Verlagsbuchhandlung Julius Springer, welche das Buch musterhaft ausgestattet hat, seien gleichfalls der wärmste Dank zum Ausdrucke gebracht.

Wien, November 1902.

Ferdinand Ulzer.

Inhaltsverzeichnis.

I.

Bestandteile der Fette und Wachsarten.

Unter der Bezeichnung der natürlichen „Fette und Wachsarten" versteht man alle vom pflanzlichen und tierischen Organismus gebildeten Substanzen, welche ihrer Hauptmasse nach aus Glycerin- oder anderen Estern der höheren Glieder der Fettsäurereihen, mit oder ohne Beimischung der freien Säuren selbst, bestehen.

Man kann sie, ihrer Konsistenz nach, in

1. Flüssige Fette oder Öle und Trane (das sind von Seetieren stammende, flüssige Fette),
2. Halbweiche Fette (Schmalz- und Butterarten),
3. Feste Fette und
4. Wachsarten

einteilen.

Die drei ersten Gruppen, die Fette, unterscheiden sich von der letzten, welche die Wachsarten umfaßt, durch ihren meist niedrigeren Schmelzpunkt sowie wesentlich dadurch, daß sie sich eigentümlich schlüpfrig, „fettig" angreifen, während die Wachsarten meist klebrig oder hart und brüchig sind.

Auch in chemischer Hinsicht unterscheiden sich die Fette von den Wachsarten, indem die ersteren als wesentliche Bestandteile die neutralen Glycerinester der Fettsäuren, die letzteren dagegen die aus einatomigen, hoch zusammengesetzten Alkoholen und Fettsäuren gebildeten Ester enthalten.

Sowohl die auf der Konsistenz als auch die auf chemischer Grundlage basierende Einteilung stimmt jedoch mit dem Sprachgebrauch nicht in allen Fällen überein. Das „Kokosöl" und

„Palmkernöl“ sind beispielsweise Fette, welche ihrer Konsistenz nach in die zweite oder dritte der oben erwähnten Gruppen einzureihen sind, das „japanische Wachs“ besteht fast ausschließlich aus Glyceriden, der meist zu den Fetten gerechnete Walrat sollte als palmitinsaurer Cetylester den Wachsarten zugezählt werden und das „Wollfett“ desgleichen.

Die die Fette und Wachsarten konstituierenden Glyceride und Ester lassen sich durch Erhitzen mit Basen, mit verdünnten Säuren oder auch mit überhitztem Wasserdampf in Fettsäuren und Glycerin, respektive in Fettsäuren und einatomige Alkohole zerlegen, „verseifen“. Mit Hilfe dieses weiter unten eingehender besprochenen Prozesses sind aus den Fetten und Wachsarten folgende Säuren und Alkohole gewonnen worden:

A. Säuren.

1. Säuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n}O_2$ (Essigsäurereihe):

$C_4H_8O_2$ Buttersäure
$C_5H_{10}O_2$ Isovaleriansäure
$C_6H_{12}O_2$ Capronsäure (Isobutylessigsäure)
$C_8H_{16}O_2$ Caprylsäure
$C_{10}H_{20}O_2$ Caprinsäure
$C_{11}H_{22}O_2$ Umbellulsäure
$C_{12}H_{24}O_2$ Laurinsäure
$C_{13}H_{26}O_2$ Ficocerylsäure
$C_{14}H_{28}O_2$ Myristinsäure
$C_{15}H_{30}O_2$ Isocetinsäure
$C_{16}H_{32}O_2$ Palmitinsäure
$C_{17}H_{34}O_2$ Daturinsäure
$C_{18}H_{36}O_2$ Stearinsäure
$C_{20}H_{40}O_2$ Arachinsäure
$C_{22}H_{44}O_2$ Behensäure
$C_{24}H_{48}O_2$ Lignocerinsäure
$C_{24}H_{48}O_2$ Carnaubasäure
$C_{24}H_{48}O_2$ Pisangcerylsäure
$C_{25}H_{50}O_2$ Hyaenasäure
$C_{26}H_{52}O_2$ Cerotinsäure
$C_{30}H_{60}O_2$ Melissinsäure.

2. Säuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_2$ (Akrylsäure- oder Ölsäurereihe):

$C_5H_8O_2$ Tiglinsäure
$C_{16}H_{30}O_2$ Hypogäasäure
$C_{16}H_{30}O_2$ Physetölsäure

$C_{16}H_{30}O_2$ Lycopodiumsäure
$C_{17}H_{32}O_2$ Asellinsäure
$C_{18}H_{34}O_2$ Ölsäure
$C_{18}H_{34}O_2$ Rapinsäure
$C_{19}H_{36}O_2$ Döglingsäure
$C_{19}H_{36}O_2$ Jecoleïnsäure
$C_{22}H_{42}O_2$ Eruca- oder Brassicasäure.

3. Säuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-4}O_2$ (Linolsäurereihe):

$C_{18}H_{32}O_2$ Eläomargarinsäure
$C_{18}H_{32}O_2$ Linolsäure
$C_{18}H_{32}O_2$ Taririnsäure.

4. Säuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-6}O_2$ (Linolensäurereihe):

$C_{18}H_{30}O_2$ Linolensäure
$C_{18}H_{30}O_2$ Isolinolensäure
$C_{18}H_{30}O_2$ Jecorinsäure.

5. Säuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-8}O_2$[1]):

$C_{14}H_{20}O_2$ Isansäure
$C_{17}H_{26}O_2$ Therapinsäure.

6. Säuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n}O_3$:

$C_{16}H_{32}O_3$ Lanopalminsäure
$C_{31}H_{62}O_3$ Coccerinsäure.

7. Säuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_3$:

$C_{18}H_{34}O_3$ Ricinolsäure
$C_{18}H_{34}O_3$ Ricinisolsäure.

8. Säuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n}O_4$ ($C_{n-1}H_{2n-3}(OH)_2COOH$):

$C_{18}H_{36}O_4$ Dioxystearinsäure
$C_{30}H_{60}O_4$ Lanocerinsäure.

9. Säuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n}(COOH)_2$:

$C_{20}H_{40}(COOH)_2$ Japansäure.

B. Alkohole.

1. Alkohole von der Zusammensetzung $C_nH_{2n+2}O_3$

$C_3H_8O_3$ Glycerin.

2. Alkohole von der Zusammensetzung $C_nH_{2n+2}O$:

$C_{13}H_{28}O$ Pisangcerylalkohol
$C_{16}H_{34}O$ Cetylalkohol (Äthal)

---

[1]) Noch ungesättigtere Fettsäuren von der Formel $C_nH_{2n-10}O_2$ wurden von H. Bull in den Tranen gefunden.

$C_{18}H_{38}O$ Oktadekylalkohol
$C_{24}H_{50}O$ Carnaubylalkohol
$C_{26}H_{54}O$ Cerylalkohol und Isocerylalkohol
$C_{30}H_{62}O$ Myricylalkohol (Melissylalkohol).

3. Alkohole von der Zusammensetzung $C_nH_{2n}O$:
   $C_{12}H_{24}O$ Lanolinalkohol.
4. Alkohole von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-6}O$:
   $C_{17}H_{28}O$ Ficocerylalkohol.
5. Alkohole von der Zusammensetzung $C_nH_{2n+2}O_2$:
   $C_{30}H_{62}O_2$ Coccerylalkohol.
6. Alkohole der aromatischen Reihe:
   $C_{26}H_{44}O$ Cholesterin
   $C_{26}H_{44}O$ Isocholesterin
   $C_{26}H_{44}O$ Phytosterin.

A. Säuren.

Vorkommen und Eigenschaften der Fettsäuren.

Vorkommen. Die Existenz einer Reihe der angeführten Säuren ist noch nicht über allen Zweifel festgestellt, und es werden sicher einige dieser Säuren eine genaue, erneuerte Untersuchung nicht vertragen und sich als Gemische herausstellen, wie dies schon bei der Medullinsäure[1]), der Moringasäure und der Theobrominsäure[2]) der Fall war.

Die oben verzeichneten Fettsäuren sind durchaus nicht im gleichen Maße an der Zusammensetzung der Fette beteiligt. Das Vorkommen von Fettsäuren, deren Formeln eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten (Isovaleriansäure, Isocetinsäure, Tiglinsäure etc.), ist verhältnismäßig selten und meist auf ein einziges Fett beschränkt. Die meisten Fette enthalten nur Fettsäuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen. Unter ihnen wiegen der Quantität nach Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure (bei einzelnen Fetten Linolsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Ricinolsäure) bei weitem vor, so daß die meisten Fette ihrer Hauptmasse nach aus einer Mischung der Glycerinester dieser Fettsäuren bestehen. Daneben finden sich sehr häufig Glyceride der niedrigeren Fettsäuren, jedoch nur in geringer Menge. Demzufolge ist ein größerer Gehalt an einer

---

[1]) Berl. Ber. 23. Ref. 493.
[2]) Berl. Ber. 16. Ref. 1103.

anderen Fettsäure als Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure meist ganz charakteristisch für ein bestimmtes Fett, wie folgende Übersicht zeigt.

Buttersäure kommt als Glycerinester (Butyrin) in etwas größerer Menge in der Kuhbutter vor.

Isovaleriansäure findet sich an Glycerin gebunden im Meerschwein- und Delphintran.

Von den Capronsäuren bildet die Isobutylessigsäure als Caproïn einen Bestandteil des Butterfettes und des Kokosöles, in denen außerdem noch Caprylsäure und Caprinsäure als Caprylin und Caprin vorkommen. Übersteigt die Summe der Gehalte eines Fettes an Glyceriden der niedrigeren Fettsäuren (Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure) 1 bis 2 Prozente, so kann dies als charakteristisches Merkmal zur Erkennung dienen.

So enthält die Kuhbutter ca. 5—6, das Kokosnußfett etwa 2·5 Prozente Glyceride leichtflüchtiger, wasserlöslicher Säuren, die Kinnbackentrane vom Delphin und Meerschwein bis zu 30 Prozenten Valeriansäuretriglycerid.

Umbellulsäuretriglycerid bildet den Hauptbestandteil des kalifornischen Lorbeerfettes.

Das Glycerid der Laurinsäure (Laurin oder Laurostearin) ist der Hauptbestandteil des Fangkallakfettes und ist ferner in größerer Menge im Lorbeerfett und Kokosfett enthalten, und die Ficocerylsäure ist ein Bestandteil des Godangwachses.

Myristinsäure findet sich als Myristin in der Muskatbutter und Kokosbutter, Isocetinsäure im Curcasöl, Datursäure im Öl von Datura stramonium, Arachinsäure als Glycerid (Arachin) im Erdnußöl, Carnaubasäure im Carnaubawachs und Pisangcerylsäure im Pisangwachs.

Ebenfalls als Glycerinester sind Behensäure im Behenöl, Lignocerinsäure im Erdnußöl und Hyaenasäure in der Analdrüsentasche von Hyaena striata entdeckt worden.

Die Cerotinsäure bildet im freien Zustande neben Melissinsäure einen Hauptbestandteil des Bienenwachses und als cerotinsaurer Cerylächer einen solchen des chinesischen Wachses.

Von den Gliedern der Ölsäurereihe kommen wieder als Glycerinester vor die Tiglinsäure im Crotonöl, die Hypogäasäure im Erdnußöl, Physetölsäure im Walratöl, Döglingsäure im Döglingtran, die Jecoleïnsäure im Dorschlebertran und Erucasäure und Rapinsäure im Rüböl.

Das Vorkommen größerer Mengen der Glyceride der Linolsäure und der beiden Linolensäuren ist für die meisten trock-

nenden Öle und dasjenige des Glycerides der Eläomargarinsäure für das Holzöl charakteristisch. Das Glycerid der Taririnsäure wurde in den Samen einer in Guatemala gedeihenden Pikramniaart, und die Jecorinsäure und Therapinsäure in einigen Tranen aufgefunden.

Lanopalminsäure und Coccerinsäure finden sich im Wollfett vor. Desgleichen die Lanocerinsäure.

Ricinolsäure und Ricinisolsäure bilden den Hauptbestandteil der Fettsäuren des Ricinusöles.

Die zweibasische Japansäure ist ein wichtiger Bestandteil des Japanwachses.

Schmelzpunkte der Fettsäuren. Die ersten Glieder der Essigsäurereihe bis zur Caprinsäure, die Ölsäure, Döglingsäure, Leinölsäure und die Ricinusölsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die anderen fest. In folgender Übersicht sind die Schmelzpunkte der wichtigeren Säuren zusammengestellt:

Caprinsäure . .	31·3° C.	Pisangcerylsäure . .	71·0° C.
Laurinsäure . .	43·6 „	Cerotinsäure . . .	78·0 „
Ficocerylsäure .	57·0 „	Melissinsäure . . .	90.0 „
Myristinsäure . .	53·8 „	Tiglinsäure . . .	64·5 „
Isocetinsäure . .	55·0 „	Hypogäasäure . . .	33·0 „
Palmitinsäure . .	62·0 „	Physetölsäure . . .	30·0 „
Stearinsäure .	71—71·5 „	Erucasäure . .	33—34·0 „
Arachinsäure . .	77·0 „	Eläomargarinsäure .	48·5 „
Behensäure . .	84·0 „	Lanopalminsäure .	87—88.0 „
Lignocerinsäure .	81·0 „	Lanocerinsäure	104—105.0 „
Carnaubasäure .	72·5 „	Japansäure . . .	117·8 „

G. Massol[1]) fand für einige niedrige Fettsäuren die folgenden Schmelz- und Erstarrungspunkte:

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Propionsäure . .	—36·5° C.	—40° C.
Valeriansäure . .	—58·5 „	—64 „
Isovaleriansäure .	—51 „	—57 „
Isobuttersäure .	—79 „	—82 „

Siedepunkte. Von den in den natürlichen Fetten häufiger vorkommenden Fettsäuren sind nur die folgenden bei gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtig:

Buttersäure	bei	162·3° C.
Capronsäure	„ ca.	200 „

[1]) Bull. Soc. Chim. 3. 13. 758.

Caprylsäure bei 236° C.
Caprinsäure „ 268—270° C.

Alle anderen zersetzen sich, wenn man sie für sich allein unter gewöhnlichem Druck destilliert, mindestens teilweise, dagegen sind viele von ihnen bei vermindertem Druck unzersetzt flüchtig und können auch mit überhitztem Wasserdampf abdestilliert werden.

Bei einem Drucke von 100 mm, 15 mm und im Vakuum sind die Siedepunkte einiger Fettsäuren wie folgt gefunden worden:

	100 mm	15 mm	Vakuum
Laurinsäure	225 ° C. .	176 ° C. .	102° C.
Myristinsäure	250·5 „ .	196·5 „ .	121—122° C.
Palmitinsäure	271·5 „ .	215·0 „ .	138—139 „
Stearinsäure	291 „ .	232·5 „ .	154·5—155·5° C.
Ölsäure	285·5 „ .	232·5 „ .	153° C.

Die bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierenden Säuren bezeichnet man als flüchtige, die andern als nichtflüchtige Fettsäuren.

Löslichkeit der Fettsäuren. Die ersten Glieder der Essigsäurereihe sind mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, Capronsäure ist in Wasser löslich, aber damit nicht mehr mischbar, dann nimmt die Löslichkeit sehr rasch ab. Caprylsäure braucht schon 400 T. siedenden Wassers zur Lösung und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab, Caprinsäure und Laurinsäure sind auch in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich, die anderen Fettsäuren sind so gut wie unlöslich in Wasser. Die Säuren bis zur Caprinsäure werden daher auch als lösliche Fettsäuren bezeichnet, die Laurinsäure steht an der Grenze zwischen den löslichen und unlöslichen Fettsäuren.

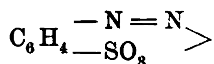
Destilliert man wässerige Lösungen der flüchtigen Fettsäuren hinreichend lange, eventuell unter Ersatz des verdampften Wassers, so kann man sie vollständig in das Destillat bringen, und zwar um so leichter, je höher der Siedepunkt der Säure liegt, so daß z. B. bei Gemengen von Buttersäure und Capronsäure die letztere zuerst übergeht. Hindurchleiten von Wasserdampf durch die destillierende Flüssigkeit begünstigt das Übergehen der Fettsäure in das Destillat.

In heißem Alkohol sind sämtliche Fettsäuren löslich.

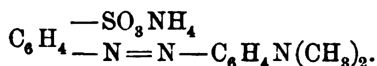
Reaktion der Fettsäurelösungen. Bei der technischen Untersuchung der Fette werden häufig Titrierungen der freien Fettsäuren vorgenommen, es ist deshalb wichtig, zu wissen, wie dieselben auf die verschiedenen Indikatoren einwirken.

Von den zahlreichen Indikatoren, welche dem Analytiker gegenwärtig zur Verfügung stehen, kann man für die Analyse der Fette und der daraus dargestellten Produkte Phenolphtaleïn, Methylorange und Alkaliblau auswählen, womit man unter Beibehaltung der Lackmustinktur oder des dafür als Ersatz empfohlenen Lackmoïds vollständig ausreicht.

Methylorange wird aus Diazobenzolsulfosäure



und Dimethylanilin dargestellt. Es ist das Ammonsalz der Dimethylanilin-Azobenzolsulfosäure und hat die Formel



Es löst sich in Wasser mit gelber Farbe auf, die Lösung wird bei Zusatz einer starken Säure karmoisinrot, in dicken Schichten gelbrot, indem sich ein Salz, bei Verwendung von Chlorwasserstoffsäure die Verbindung

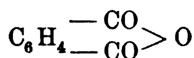


bildet. In sehr verdünnten Lösungen ist der Übergang von der gelblich-weißen Farbe der neutralen Lösung in Rot ein sehr scharfer, wenn der Farbstoff genügend rein war. Man reinigt den käuflichen, wenn nötig, durch Umkristallisieren. Das beste Kennzeichen der Reinheit ist der sehr scharfe Farbenumschlag der verdünnten Lösung bei Zusatz eines Tröpfchens verdünnter Säure.

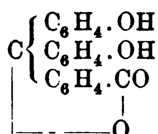
Schwache Säuren, wie z. B. Kohlensäure, bringen keine Rötung hervor, daher kann man Karbonate mit Methylorange titrieren, ohne die durch einen Säureüberschuß in Freiheit gesetzte Kohlensäure zuerst durch Kochen vertreiben zu müssen. Dieser Indikator eignet sich ferner vortrefflich zur Titrierung der Mineralsäuren.

Ein Überschuß der wasserlöslichen Fettsäuren rötet die Lösung dieses Farbstoffes ebenfalls, beim Titrieren mit Alkali ist der Übergang jedoch nicht scharf und die saure Reaktion ist schon verschwunden, wenn sich noch beträchtliche Mengen freier Fettsäure vorfinden. Für diesen Zweck ist also Methylorange nicht zu verwenden. Ebensowenig lassen sich Mineralsäuren neben wasserlöslichen Fettsäuren mit Methylorange als Indikator titrieren. Die unlöslichen Fettsäuren, z. B. Stearinsäure oder Ölsäure, bringen dagegen in alkoholischer Lösung gar keine Veränderung hervor, ebensowenig bewirken sie eine Rötung des Methylorange, wenn man sie, eventuell im geschmolzenen Zustande mit dessen wässeriger Lösung schüttelt.

Phenolphtaleïn wird durch 10—12 stündiges Erhitzen einer Lösung von 250 g Phtalsäureanhydrid

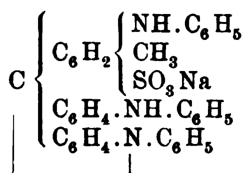


in 200 g konzentrierter Schwefelsäure mit 500 g Phenol $C_6H_5.OH$ auf 115—120° bereitet. Die heiße Schmelze wird in kochendes Wasser gegossen und bis zum Verschwinden des Phenolgeruches mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand ist für die Verwendung als Indikator hinreichend rein. Das Phenolphtaleïn hat die Formel

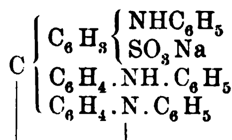


Die Indikatorlösung enthält 0·5—1 g Phenolphtaleïn in einem Liter Weingeist. Die Lösung ist gelblich gefärbt und wird durch den geringsten Zusatz von fixem Alkali infolge der Bildung des entsprechenden Salzes gerötet. Diese Salze werden auch durch schwache Säuren vollständig zerlegt, so daß sich die unlöslichen Fettsäuren in alkoholischer Lösung sehr scharf mit Phenolphtaleïn titrieren lassen. Normale Alkalikarbonate röten die Lösung, Hydrokarbonate sind ohne Einwirkung. Infolgedessen wird die durch Alkalien gerötete Lösung durch **Kohlensäure** entfärbt. **Ammoniak** bringt in alkoholischer Phenolphtaleïnlösung keine Rötung hervor und ist daher zur Titrierung von Fettsäuren ungeeignet. Zur Titrierung der wasserlöslichen Fettsäuren ist es ebenso brauchbar wie Lackmus, welcher Indikator jedoch für diesen Zweck noch von einigen vorgezogen wird.

Alkaliblau ist ein Gemenge der Natronsalze der Triphenylrosanilinmonosulfosäure und Triphenylpararosanilinmonosulfosäure. Es wird fabriksmäßig durch Erwärmen einer Auflösung von Anilinblau in konzentrierter Schwefelsäure auf 35° C. hergestellt. Man gießt die Lösung in Wasser ein, wäscht den Niederschlag und neutralisiert ihn mit Natriumkarbonat. Die Formeln seiner Gemengteile sind:



Triphenylrosanilinmonosulfosaures Natron.



Triphenylpararosanilinmonosulfosaures Natron.

Zur Prüfung des Alkaliblau auf seine Reinheit versetzt man seine wässerige Lösung mit verdünnter Salzsäure. Es entsteht ein blauer Niederschlag unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit. Erscheint die Flüssigkeit ebenfalls blau, so enthält der Farbstoff Disulfosäure und ist nicht rein.

Zur Verwendung als Indikator löst man 2 g Farbstoff in 100 ccm 90 prozentigen Weingeistes und fügt Normallauge tropfenweise bis zum Verschwinden der blauen Farbe hinzu. Dieser Indikator läßt sich nur in alkoholischen Lösungen verwenden, in welchen er den Übergang der Farbe von blau in bordeauxrot sehr scharf anzeigt. Die Farbe der wässerigen Lösung bleibt bei Zusatz verdünnter Laugen blau und geht erst mit konzentrierten Laugen in rotviolett über.

Alkaliblau findet namentlich bei der Titrierung sehr dunkel gefärbter Öle an Stelle des Phenolphtaleïns Anwendung, indem die durch das letztere bewirkte Rotfärbung der alkalischen Lösung durch die braune Farbe des Öles verdeckt bleibt.[1])

De Negri und Fabris und Holde empfehlen die Alkaliblaumarke 6 B; für Seifenlösungen sollen 3 ccm, für Titerflüssigkeiten 2 ccm einer etwa 2 prozentigen, kalt gesättigten, alkoholischen Lösung verwendet werden. Die zu titrierenden Flüssigkeiten sollen mit 50 ccm neutralisierten Alkohols verdünnt werden. Freundlich[2]) empfiehlt die Alkaliblaumarke II. O. L. A. von Meister Lucius & Brüning; zu jeder Titration werden seinen Angaben gemäß 10 ccm einer 2 prozentigen Lösung des Farbstoffes in 96 prozentigem Alkohol verwendet.

Lackmus. Die nach den bekannten Vorschriften bereitete Lackmustinktur wird in der Fettanalyse zur Titrierung der flüchtigen Fettsäuren und auch zur Titrierung von Mineralsäuren, Alkalien, Karbonaten etc. benutzt. Die Angabe Rechenbergs,[3]) daß die Alkali- und Erdalkalisalze der Fettsäuren (speziell der Buttersäure) sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion lösen, fand Benedikt nicht bestätigt. Buttersäure läßt sich mit Lackmustinktur sehr gut titrieren. Der Übergang ist zwar allmählich, doch ist der Endpunkt der Titrierung, welcher erreicht ist, wenn die Flüssigkeit rein blau geworden ist, genau kennbar.

Das Lackmoïd[4]) wird durch Erhitzen von Resorcin mit Natriumnitrit gewonnen und aus der Lösung der Schmelze durch

---

[1]) De Negri e Fabris: Gli Olii. Roma 1893.

[2]) Österr. Chemikerzeitung 1901. 442.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. 224. 519.

[4]) Benedikt und Julius, Monatshefte für Chemie 1884. 534. Traub und Hock, Berl. Ber. 17. 2615.

Aussalzen als Natriumverbindung ausgeschieden. E. Merck in Darmstadt stellt es in reinem Zustande für analytische Zwecke dar. Seine chemische Konstitution ist noch unbekannt. Es kann nach Thomson[1]) zur Titrierung von Alkalien, Ammoniak, alkalischen Erden und Mineralsäuren benutzt werden, ist aber unbrauchbar zur Bestimmung von Fettsäuren, da deren neutrale Salze schon Blaufärbung hervorrufen.

1. Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

Buttersäure [$C_4H_8O_2$].

Die Buttersäure ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und besitzt frisch destilliert einen essigsäureartigen Geruch, im verdünnten Zustande riecht sie sehr intensiv wie ranzige Butter. Sie siedet bei 162·3° C., erstarrt bei —19° C. blättrig und schmilzt bei —2° bis +2° C. Ihr spez. Gewicht ist bei 14° C. 0·958. In Wasser ist sie sehr leicht löslich und kann daraus durch Chlorcalcium oder Kochsalz in öligen Tropfen ausgeschieden werden. Mit Alkohol und Äther ist sie in allen Verhältnissen mischbar.

Die Lösungen der Buttersäure schmecken beißend sauer, röten Lackmus und entfärben schwach alkalische Phenolphtaleïnlösungen. Auch Methylorange wird von Buttersäurelösungen, welche keine buttersauren Salze enthalten, gerötet.

Destilliert man eine wäßrige, verdünnte Lösung von Buttersäure, so geht sie vollständig ins Destillat. War die Verdünnung eine sehr große, so neutralisiert man zur raschen Erreichung dieses Zweckes vorher mit Natron, konzentriert durch Eindampfen, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und destilliert.

Bei der Oxydation von Buttersäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Oxalsäure, während bei der Oxydation in saurer Lösung Essigsäure und Kohlensäure erhalten werden.

Konzentrierte Buttersäure gibt beim Erwärmen mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure Buttersäureäthylester, der sich auch in kleinster Menge durch einen sehr angenehmen Ananasgeruch zu erkennen gibt. Will man Buttersäure mit Hilfe dieser Reaktion in verdünnten Lösungen nachweisen, so neutralisiert man mit Natron, dampft zur Trockene ab und erwärmt den Rückstand mit Alkohol und Schwefelsäure.

Auch beim Verseifen von buttersäurehaltigen Fetten mit starkem Alkohol und Ätzkali esterifiziert sich ein Teil der Buttersäure,

---

[1]) Chem. News 52. 18. 29.

dies ist in erhöhtem Maße der Fall, wenn der Alkaliüberschuß nicht hinreichend groß ist.

Die Salze der Buttersäure sind mit Ausnahme des Silber-, Quecksilberoxydul- und Bleisalzes in Wasser leicht löslich, die Alkalisalze zerfließlich.

Das Kalksalz $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$ zeigt insofern ein auffallendes Verhalten, als es in der Wärme weit weniger löslich ist, als bei gewöhnlicher Temperatur. Seine bei 14° C. dargestellte, gesättigte Lösung enthält 1 Teil Salz in $3^1/_2$ Teilen Wasser. Sie gibt schon beim Erwärmen auf 30° C. einen Niederschlag; in der Kochhitze scheidet sich das Salz fast vollständig aus, um sich beim Erkalten wieder aufzulösen. Es ist auch in Alkohol löslich.

Buttersaures Silberoxyd $(C_4H_7O_2Ag)$ löst sich in 200 Teilen Wasser von 14° C. Es scheidet sich je nach der Konzentration der Lösungen in Flocken oder glänzenden Schuppen aus, wenn man nicht zu stark verdünnte Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und buttersaurem Alkali vermischt.

Isovaleriansäure $[C_5H_{10}O_2]$

ist eine bei 173·7° C. siedende, nach faulem Käse riechende Flüssigkeit, welche bei 20° C. 0·931 spezifisches Gewicht hat. Sie löst sich in 23·6 Teilen Wasser von 20° C. und besitzt einen Erstarrungspunkt von — 57° C. und einen Schmelzpunkt von — 51° C.

Capronsäure $[C_6H_{12}O_2]$.

Von den isomeren Capronsäuren kommt das Glycerid der Isobutylessigsäure in der Butter vor. Sie ist eine mit Wasser nicht in jedem Verhältnisse mischbare, aber darin lösliche Flüssigkeit von schweißähnlichem Geruche. Das spez. Gewicht ist bei 29° C. 0·925. Sie erstarrt noch nicht bei — 18° C. und siedet bei 199·7° C.

Caprylsäure $[C_8H_{16}O_2]$

ist ebenfalls flüssig, erstarrt beim Abkühlen auf + 12° C. zu einer kristallinischen Masse, die bei 16·5° C. schmilzt. Sie siedet bei 236°—237° C., hat bei 20° C. das spez. Gewicht 0·914 und verbreitet einen intensiven Schweißgeruch. 1 T. Caprylsäure bedarf 400 T. siedenden Wassers zur Lösung.

Caprinsäure $[C_{10}H_{20}O_2]$

findet sich als Glycerid ebenso wie die vorige Säure in der Butter und bildet bei gewöhnlicher Temperatur feine Blättchen, die bei 31·3°—31·4° C. schmelzen und einen Bocksgeruch verbreiten. Das

spez. Gewicht der geschmolzenen Säure ist bei 37° C. 0·93, sie siedet bei 268°—270° C. 1 Teil Caprinsäure löst sich in ungefähr 1000 Teilen siedenden Wassers.

Wie die Löslichkeit der freien Säuren von der Buttersäure angefangen gegen die Caprinsäure stetig abnimmt, so werden auch die Salze immer schwerer löslich, nur die Alkalisalze bleiben leicht löslich. Als Beispiel für die Abnahme der Löslichkeit seien die Kalksalze angeführt. Es bedarf je ein Teil des Kalksalzes der Buttersäure 3·5 Teile, der Capronsäure 37 Teile, der Caprylsäure 200 Teile Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung, während sich das Kalksalz der Caprinsäure erst in einer großen Menge siedenden Wassers löst.

Umbellulsäure $[C_{11}H_{22}O_2]$. ①

Das Fett des kalifornischen Lorbeerbaumes (Umbellularia californica) enthält 60% Umbellulsäuretriglycerid. Die Säure schmilzt bei 21°—23° C. und siedet unzersetzt bei 275°—280° C. Sie zeigt schwachen Geruch und unangenehmen Geschmack.[1]

Laurinsäure $[C_{12}H_{24}O_2]$

kommt als Glycerid im Lorbeeröl, Kokosfett und Palmkernöl vor. Sie ist das erste bei gewöhnlichem Druck nicht ganz ohne Zersetzung flüchtige Glied der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Sie ist fest, im ungeschmolzenen Zustande schuppig kristallinisch und kristallisiert aus Weingeist in Nadeln.

Sie schmilzt bei 43·6° C. und hat bei 20° C. das spezifische Gewicht 0·883. Bei 100 mm Druck siedet sie bei 225° C. Große Mengen siedenden Wassers bringen noch merkliche Mengen Laurinsäure in Lösung. Sie läßt sich noch sehr gut mit Wasserdämpfen destillieren, während von dem nächst höheren Gliede der Reihe, der Myristinsäure, nur mehr Spuren ins Destillat gehen. Die Alkalisalze der Laurinsäure lassen sich durch Kochsalz nur sehr schwer aussalzen (Kokosöl- und Palmkernölseifen).

Ficocerylsäure $[C_{13}H_{26}O_2]$.[2]

wurde aus Godangwachs (von Ficus ceriflua) isoliert. Sie schmilzt bei 57° C.

[1]) Stillmann u. O'Neill, Amer. chem. Journ. 4. 206.

[2]) Greshoff u. Sack, Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1901. 20. 65.

① Does not exist. The acid here described has been shown to be nothing but lauric acid.

Myristinsäure [$C_{14}H_{28}O_2$]

ist der Laurinsäure sehr ähnlich. Sie findet sich als Glycerinester in der Kokosbutter, dem Palmkernöl, der Muskatbutter und in den Samen von Virola venezuelensis.[1]) Sie ist in Wasser vollständig unlöslich, mit demselben beim Kochen kaum mehr flüchtig und in kaltem Alkohol und Äther schwer löslich. Sie schmilzt bei 53·8° C. Das spez. Gewicht der bei 53·8° C. geschmolzenen Säure ist 0·8622.

Isocetinsäure [$C_{15}H_{30}O_2$]

soll sich im Curcasöl finden, in Blättchen kristallisieren und bei 55° C. schmelzen.

Palmitinsäure [$C_{16}H_{32}O_2$].

Sie findet sich als Glycerid im Palmöl, chinesischen Talg und Japanwachs. Im reinen Zustande bildet sie feine, büschelförmig vereinigte Nadeln oder nach dem Schmelzen und Erstarren eine perlmutterglänzende, schuppig kristallinische Masse; sie ist geschmack- und geruchlos und schmilzt bei 62° C., bei welcher Temperatur sie im flüssigen Zustande das spez. Gewicht 0·8527 besitzt. Der Erstarrungspunkt reiner Palmitinsäure wird von de Visser[2]) bei 62·618° C. angegeben. Sie ist bei ca. 350° C. zum großen Teile unzersetzt destillierbar, bei einem auf 100 mm erniedrigten Druck siedet sie bei 271·5° C., bei 15 mm Druck schon bei 215° C.

Bringt man geschmolzene Palmitinsäure auf Papier oder läßt man eine alkoholische oder ätherische Palmitinsäurelösung auf Papier verdunsten, so entsteht ein Fettfleck.

Krafft und Stern[3]) stellen normales und saures Natriumpalmitat dar, indem sie Natrium in Alkohol lösen, die berechnete Menge der geschmolzenen Palmitinsäure eintragen, den ausgeschiedenen Salzbrei unter Durchrühren und Umschütteln ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade digerieren, endlich auspressen und trocknen.

Ihr Silbersalz läßt sich nach F. Krafft leicht kristallisiert erhalten; eine weingeistige, ammoniakalische Palmitinsäurelösung mit eben solcher Silberlösung vermischt, scheidet nämlich allmählich stark glänzende Blättchen von palmitinsaurem Silberoxyd aus. Das Bleisalz der Palmitinsäure ist in Äther nur äußerst schwierig löslich.

---

[1]) Thoms u. Mannich, Ber. d. deutsch. Pharm. Ges. 1901. 263.
[2]) de Visser, Chem.-Ztg. 1895. XIX. 830.
[3]) Berl. Ber. 1894. 27. 1747.

Nach A. Lidoff[1]) lösen 50 ccm wasserfreien Äthers bei gewöhnlicher Temperatur 0·0092 g des Bleisalzes.

Palmitinsäure ist in kaltem Alkohol schwer löslich, indem 100 Teile absoluten Alkohols nur 9·32 Teile der Säure lösen. Von siedendem Alkohol wird sie sehr leicht aufgenommen, so daß sie aus diesem Lösungsmittel gut umkristallisiert werden kann.

Verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung auf Palmitinsäure, in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich auf, wird aber beim Verdünnen wieder unverändert ausgeschieden. Kochende konzentrierte Salpetersäure greift sie sehr langsam an. Die Salze der Palmitinsäure sind denen der Stearinsäure (s. unten) sehr ähnlich, nur sind sie um ein Geringes leichter löslich.

Margarinsäure [$C_{17}H_{34}O_2$].

Die eigentliche Margarinsäure kommt in den technisch verwendbaren Fetten nicht vor. Hingegen werden Gemische von Palmitinsäure und Stearinsäure in der Technik hie und da als Margarinsäure, Gemische von Stearin und Palmitin als Margarin bezeichnet. Margarin oder Oleomargarin heißt ferner auch der zur Kunstbutterfabrikation verwendete, leichter schmelzbare Anteil des Rindertalges.

Daturinsäure [$C_{17}H_{34}O_2$].

Diese Säure wurde in den Samen des Stechapfels (Datura Stramonium) gefunden. Sie schmilzt bei 55° C. und kristallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln.

Stearinsäure [$C_{18}H_{36}O_2$]

bildet als Glycerid einen Hauptbestandteil der meisten festen natürlichen Fette. Die reine, aus Alkohol kristallisierte Säure besteht aus weißen glänzenden Blättern, welche bei 71°—71·5° C. zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit schmelzen und beim Abkühlen zu einer kristallinischen, durchscheinenden Masse erstarren. (Saytzeff.) De Visser fand den Erstarrungspunkt derselben bei 69·32° C. Beim Erhitzen auf 360° C. beginnt sie unter teilweiser Zersetzung zu sieden, unter vermindertem Druck läßt sie sich unverändert destillieren. Bei 100 mm Druck siedet sie bei 291° C. Auch bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf geht sie unverändert über.

Ihr spezifisches Gewicht ist bei 11° C. genau gleich dem des

---

[1]) Journ. of the chem. soc. 64. I. 548.

Wassers, bei höheren Temperaturen schwimmt sie auf Wasser, weil sie sich durch die Wärme rascher ausdehnt als dieses. Das spezifische Gewicht der bei 69·2° C. geschmolzenen Säure ist 0·8454.

Die Stearinsäure ist geruch- und geschmacklos, fühlt sich nicht fettig an und macht, in geschmolzenem oder gelöstem Zustande auf Papier gebracht, einen Fettfleck.

In Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich in heißem Alkohol. In kaltem Alkohol ist sie noch schwerer löslich als die Palmitinsäure, 1 T. Stearinsäure löst sich in 40 T. kalten, absoluten Alkohols. Äther löst sie leicht auf, bei 23° C. löst 1 T. Benzol 0·22 T., 1 T. Schwefelkohlenstoff 0·3 T. Stearinsäure.

Beim Erhitzen der Stearinsäure mit Schwefel über 200° C. entstehen nach Altschul[1]) Substitutionsprodukte, welche der von Benedikt und Ulzer beschriebenen Schwefelölsäure[2]) ähnlich zusammengesetzt sein dürften.

Alkoholische Jodlösung und v. Hüblsche Jodlösung liefern keine Substitutionsprodukte.

Chlorstearinsäuren wurden von A. Albitzky[3]) aus Ölsäure und Elaïdinsäure durch Sättigen der Lösung dieser Fettsäuren in Eisessig mit Chlorwasserstoffgas und Erhitzen im Glasrohre auf 150° C. dargestellt. Charakteristisch ist für die aus Elaïdinsäure erhaltene Chlorstearinsäure die Änderung des Schmelzpunktes. Durch Behandlung beider Chlorstearinsäuren mit Ätzkali im Überschuß bei Gegenwart von wenig Wasser wird dieselbe Oxystearinsäure erhalten.

Salze der Stearinsäure. Die Salze der Stearinsäure und der anderen nicht flüchtigen Fettsäuren werden Seifen genannt, die Alkalisalze sind in Wasser löslich, fast alle anderen Salze unlöslich oder schwer löslich.

Alkalisalze. Kocht man Stearinsäure oder Palmitinsäure mit wässerigen Lösungen von kohlensaurem Kali oder Natron, so wird Kohlensäure ausgetrieben, und es bilden sich stearinsaure Salze. Man kommt rascher zum Ziele, wenn man eine kochende Lösung des Karbonates in eine alkoholische Stearinsäurelösung einträgt, die Flüssigkeit eindampft oder aussalzt und den Rückstand oder Niederschlag aus Alkohol kristallisiert.

Die Alkaliseifen sind im reinsten Zustande kristallisiert. Gegen Wasser zeigen sie ein auch für die Alkaliseifen anderer Fettsäuren charakteristisches Verhalten. In kaltem Wasser sind sie ziemlich schwer löslich und geben damit eine durch ausgeschiedenes saures,

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 535.
[2]) Benedikt u. Ulzer, Monatshefte f. Chem. 1887. 208.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 1900. 61. 94.

fettsaures Salz getrübte Flüssigkeit. Beim Kochen mit einer nicht zu grofsen Menge Wasser lösen sie sich klar auf, geben aber beim Erkalten eine trübe, zähe Masse (Seifenleim).

Beim Kochen mit viel Wasser liefern sie ebenfalls eine trübe, stark schäumende Flüssigkeit, in welcher nur noch ein Teil der Fettsäure und des Alkalis sich neutralisieren, während ein Teil der Seife in freies Alkali und freie Fettsäure gespalten ist, welch letztere in Form von feinen Öltröpfchen suspendiert bleibt. Aus der heißen Flüssigkeit läßt sich in der Tat reine, alkalifreie Fettsäure durch Ausschütteln mittels Toluol isolieren. Beim Erkalten treten das neutrale Salz und die freie Fettsäure zu unlöslicher saurer Seife zusammen, während das Alkali in Lösung bleibt. Das neutrale Natriumpalmitat muß mit der neunhundertfachen Menge Wasser gekocht werden, um beim Erkalten das Bipalmitat



$$C_{16}H_{31}O_2Na . C_{16}H_{32}O_2$$

zu bilden, bei Anwendung kleinerer Wassermengen erhält man Mischungen des Mono- und Bipalmitates (Krafft und Stern). Natriumbistearat wird durch Auflösen des Monostearates in 2000—3000 Teilen Wassers erhalten, und Kaliumbistearat entsteht durch Versetzen einer Lösung von einem Teil Kaliummonostearat in 20 Teilen siedenden Wassers mit 1000 Teilen kochenden Wassers (Chevreul).

Die Ansicht Rotondis, daß eine neutrale Seife beim Auflösen in Wasser in eine saure und eine basische Seife dissoziiere, erscheint durch die obigen Ausführungen widerlegt.

Aus den Siedepunktsbestimmungen von Seifenlösungen haben Krafft und Wiglow[1]) geschlossen, daß sich die Seifen in der Lösung in kolloidalem Zustande befinden. L. Kahlenberg und O. Schreiner[2]) treten jedoch dieser Ansicht entgegen, weil bei konzentrierten Seifenlösungen insoferne kein eigentliches Sieden auftritt, als die Dampfentwicklung infolge der stärkeren Oberflächenspannung sehr beschränkt ist. Die Seifenlösungen sind ferner gute Elektrizitätsleiter, eine Tatsache, welche gleichfalls gegen das Vorhandensein der Seife in kolloidalem Zustande spricht. Die ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen bestätigen, daß die Seifen durch Wasser in saures Salz und freies Alkali gespalten werden.

Die Dissoziation der Seifenlösungen wird, wie Alder Wright und Thompson konstatiert haben, und wie auch der Verfasser

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1896. 1329.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 27. 1898. 552.

zu beobachten Gelegenheit hatte, durch die Gegenwart von freiem Alkali verzögert oder verhindert.

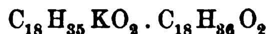
Ebenso verhalten sich alkoholische Lösungen.

In absolutem Alkohol gelöste Seife dissoziiert beim Verdünnen mit Alkohol nicht, sie dissoziiert jedoch beim Zusatz von Wasser, was sich durch Zugabe von etwas Phenolphtaleïnlösung leicht beobachten läßt. Glycerin verzögert gleichfalls die Spaltung.

Durch Salze, insbesondere Kochsalz und Natriumsulfat, werden wasserlösliche Seifen ausgeschieden (ausgesalzen); Kaliseifen können durch wiederholtes Aussalzen mit Chlornatrium vollständig in Natronseifen umgewandelt werden. Bemerkt sei noch, daß sehr konzentrierte Lösungen von Ätzalkalien gleichfalls aussalzend auf Seifen wirken. Anders verhalten sich in dieser Beziehung Alkalikarbonate, bei deren Gegenwart leichter die Kaliseifen gebildet werden.

Alkohol nimmt die palmitinsauren und stearinsauren Alkalien in der Wärme leicht auf, beim Erkalten konzentrierter Lösungen scheiden sich die Seifen meist in gallertartigem Zustande aus, gehen aber bei längerem Stehen in kristallinische Form über. In Äther, Petroleumäther etc. sind sie unlöslich.

Das stearinsaure Kali $C_{17}H_{35}.COOK$ bildet fettglänzende Kristalle, die sich in 6·6 Teilen kochenden Alkohols lösen. Versetzt man seine heiße, wässerige Lösung mit viel Wasser, so fällt in Wasser unlösliches, saures stearinsaures Kali



$$C_{18}H_{35}KO_2 . C_{18}H_{36}O_2$$

in perlglänzenden Schuppen aus.

Stearinsaures Natron ist dem Kalisalz sehr ähnlich, es besteht aus glänzenden Blättern.

Stearinsaures Ammon gibt beim Erwärmen in wässeriger Lösung Ammoniak ab und verwandelt sich in das saure Salz.

Die anderen Salze der Stearinsäure kann man durch Fällen der wässerigen Lösungen des stearinsauren Natrons mit Metallsalzen, oder der alkoholischen Stearinsäurelösungen mit den essigsauren Salzen der betreffenden Metalle erhalten.

Stearinsaurer Kalk, Strontian und Baryt bilden kristallinische Niederschläge. Das Magnesiumsalz fällt ebenfalls kristallinisch aus, es ist in heißem Alkohol soweit löslich, daß es daraus umkristallisiert werden kann, nahezu unlöslich dagegen in kaltem Alkohol.

Die Salze der Schwermetalle sind meist amorph, so das Silber-, Kupfer- und Bleisalz, welch' letzteres bei 125° C. ohne Zersetzung schmelzbar ist. Die Löslichkeit des Bleisalzes in wasserfreiem

Äther wurde von Lidoff bestimmt und gefunden, daß 50 ccm Äther bei gewöhnlicher Temperatur 0·0074 g lösen.

Für die quantitative Bestimmung der Stearinsäure (und auch der Palmitinsäure) ist es von Belang, daß ihre unlöslichen Salze sich beim Waschen mit Wasser teilweise zersetzen. Wäscht man z. B. das Baryumsalz, so geht Baryt in Lösung, und der Rückstand enthält freie Fettsäure, die sich mit Alkohol extrahieren läßt. Bei genaueren Untersuchungen sollen die Fettsäuren demnach nie in Form ihrer Salze gewogen, sondern erst aus denselben in Freiheit gesetzt werden.[1])

Arachinsäure [$C_{20}H_{40}O_2$].

Die Arachinsäure findet sich als Glycerid im Erdnußöl, in sehr kleinen Mengen auch im Rüböl, sie schmilzt bei 77° C.[2]) In kaltem Alkohol sehr schwer löslich, wird sie von siedendem leicht aufgenommen, aber dabei zum Teil in ihren Äthylester verwandelt, weshalb man beim Umkristallisieren der Säure aus Alkohol, um Verluste möglichst zu vermeiden, gerade nur so lange kochen soll, bis alles in Lösung gegangen ist. 100 Teile 90prozentigen Weingeists lösen bei 15° C. 0·022 Teile, bei 20° C. 0·045 Teile Arachinsäure.[3]) Stearinsäure ist weit leichter löslich. Mit Brom und rotem Phosphor behandelt, ergibt sie α-Bromarachinsäure vom Schmelzpunkt 62°—64° C.

Behensäure [$C_{22}H_{44}O_2$]

kommt im Behenöl als Glycerid vor und bildet bei 77°—78° C. schmelzende Nadeln. Nach Talanzeff liegt der Schmelzpunkt reiner Behensäure bei 83°—84° C., der Erstarrungspunkt bei 77°—79° C.

Pisangcerylsäure [$C_{24}H_{48}O_2$][4])

wurde aus Pisangwachs dargestellt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 71° C.

Lignocerinsäure [$C_{24}H_{48}O_2$]

findet sich als Glycerid im Arachisöl; sie schmilzt bei 80·5° C. und erstarrt nach dem Schmelzen blättrig kristallinisch. Sie scheidet sich aus heißem Alkohol in weißen, seidenglänzenden

[1]) Chittenden u. Smith, Chem.-Ztg. 9. 26.
[2]) Baczewski, Monatsh. f. Chem. 17. 528.
[3]) Renard, Zeitschr. f. analyt. Chemie 12. 281.
[4]) M. Greshoff u. J. Sack, Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1901. 20. 65.

Nadeln aus, welche beim Pressen zwischen Filtrierpapier blättrig werden und Perlmutterglanz annehmen. Sie ist schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff.

Carnaubasäure [$C_{24}H_{48}O_2$].

Diese Säure findet sich als Ester einwertiger Alkohole im Carnaubawachs und im Wollfett.[1] Sie schmilzt bei 72·5° C. und erstarrt bei 67°—69° C. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, schwieriger in Petroläther.

Hyaenasäure [$C_{25}H_{50}O_2$]

ist in der Analdrüsentasche von Hyaena striata entdeckt worden. Sie schmilzt bei 77°—78° C.

Cerotinsäure [$C_{26}H_{52}O_2$].

Diese Säure bildet in freiem Zustande und als Cerylester einen Hauptbestandteil des Bienenwachses. Sie findet sich außerdem in der letzteren Form im chinesischen Wachs und auch im Wollfett. Die aus Bienenwachs oder chinesischem Wachs hergestellte rohe Cerotinsäure stellt eine wachsartige Masse dar, deren Schmelzpunkt zwischen 78° und 82° C. liegt. Sie löst sich in kochendem Alkohol auf und scheidet sich beim Erkalten in dünnen, teils geraden, teils gebogenen Nadeln ab, und zwar im Laufe von ein paar Stunden so vollständig, daß die abfiltrierte Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser keinen eigentlichen Niederschlag, sondern nur eine geringe Trübung gibt, wodurch sie sich von Palmitinsäure und Stearinsäure unterscheidet. Zum Umkristallisieren der Säure eignet sich am besten Benzin oder Eisessig. Beim Umkristallisieren aus Alkohol bildet sich stets etwas Äthylester und die Säure besitzt daher eine zu niedrige Säurezahl. Reine Cerotinsäure schmilzt bei 78·5° C. (nach Marie 77·9° Korr.). Beim Kochen mit kohlensaurem Natron oder verdünntem Ätznatron geht sie nicht in Lösung, kochendes alkoholisches Kali löst sie auf, beim Erkalten erstarrt die Lösung des Kalisalzes vollständig (Barfoed). Auch die Cerotinsäure läßt sich in alkoholischer Lösung mit Phenolphtaleïn titrieren.

Die früher angenommene Brodiesche Formel $C_{27}H_{54}O_2$ für Cerotinsäure wurde erst von C. Hell und O. Hermanns[2]) angezweifelt.

---

[1]) Darmstädter u. Lifschütz, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1896. 618 u. 2890.

[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1880. 13. 1721.

Der Behauptung Schalfejews, daß die Cerotinsäure keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge verschiedener Säuren sei, ist von Nafzger[1]) und Zatzek[2]) entgegengetreten worden.

Nach den Untersuchungen Maries[3]) konnte die Formel $C_{27}H_{54}O_2$ mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Lewkowitsch und Henriques[4]) haben durch Bestimmung der Säurezahl der durch Umkristallisieren gut gereinigten Säure die Formel $C_{26}H_{52}O_2$ sichergestellt.

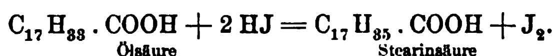
Melissinsäure $[C_{30}H_{60}O_2]$

soll in kleinen Mengen ein Bestandteil der freien Fettsäuren des Bienenwachses sein. Sie bildet seidenglänzende, bei 90° C. schmelzende Schuppen. Sie ist leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Petroläther und nur wenig in Äther.

2. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$.

Die Säuren dieser Reihe, welche Ölsäurereihe oder nach ihrem Anfangsgliede Akrylsäurereihe genannt wird, gehören zu den ungesättigten Verbindungen und besitzen demzufolge die Fähigkeit, unter geeigneten Bedingungen Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod, und zwar je zwei Atome, aufzunehmen, wobei sie in die Säuren der Essigsäurereihe oder in deren Substitutionsprodukte übergehen.

Erhitzt man z. B. Ölsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (bei Gegenwart von Phosphor) auf 200°—210° C., so gibt sie Stearinsäure:



$$\underset{\text{Ölsäure}}{C_{17}H_{33}.COOH} + 2\,HJ = \underset{\text{Stearinsäure}}{C_{17}H_{35}.COOH} + J_2.$$

Die hierher gehörigen Fettsäuren sind in Alkohol weit leichter löslich als die Glieder der Essigsäurereihe von gleichem Kohlenstoffgehalte.

Die meisten der in den natürlichen Fetten vorkommenden höher zusammengesetzten Säuren dieser Reihe werden schon durch ganz geringe Mengen salpetriger Säure in isomere kristallisierte Säuren übergeführt. Schweflige Säure wirkt unter Druck bei höherer Temperatur ebenso. Ihre Bleisalze sind im Gegensatz zu den Bleisalzen der gesättigten Fettsäuren in Äther leicht löslich.

---

[1]) Liebigs Annalen 224. 256.
[2]) Monatshefte f. Chemie 3. 677.
[3]) Ann. Chim. Phys. [7] 7. 145.
[4]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1897. 366 u. 398.

Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung geben die ungesättigten Säuren dieser Reihe Dioxyfettsäuren. Auch kochende verdünnte Salpetersäure und schmelzende Ätzalkalien wirken oxydierend; durch letztere zerfallen die Säuren in je 2 Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt, z. B.:



$$\underset{\text{Tiglinsäure}}{C_5H_8O_2} + 2\,KOH = \underset{\text{Essigsaures Kali}}{CH_3COOK} + \underset{\text{Propionsaures Kali.}}{C_2H_5COOK} + H_2.$$

Nach Fahrion[1]) neigen die ungesättigten Fettsäuren im freien Zustande zu Polymerisationen.

Tiglinsäure [$C_5H_8O_2$].

Diese Säure, welcher die Konstitution einer Methylcrotonsäure $CH_3 . CH = C(CH_3) . COOH$ zukommt, findet sich als Triglycerid im Crotonöl. Sie bildet trikline Tafeln oder Säulen, schmilzt bei 64·5° C., siedet bei 198·5° C. und riecht nach Benzoësäure. Sie löst sich reichlich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Sie entsteht auch durch Behandlung des Bromadditionsproduktes der Angelikasäure mit Natriumamalgam

Hypogäasäure [$C_{16}H_{30}O_2$].

Diese Säure soll sich im Erdnußöl als Glycerinester finden. Ihre Gegenwart in diesem Öle wurde erst von Schön[2]) angezweifelt. Nach Bodenstein[3]) kommt ihr die Konstitutionsformel $CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_5COOH$ zu. Sie bildet weiße, bei 33° C. schmelzende Nadeln, welche sich an der Luft unter Bräunung allmählich zersetzen, wobei flüchtige Fettsäuren von ranzigem Geruche entstehen. Salpetrige Säure führt sie in die isomere, bei 39° C. schmelzende Gaïdinsäure über. (Vgl. Arachisöl.)

Physetölsäure [$C_{16}H_{30}O_2$]

findet sich im Walratöl. Sie hat dieselbe Zusammensetzung wie die Hypogäasäure, unterscheidet sich aber von dieser wesentlich dadurch, daß sie von salpetriger Säure nicht verändert wird. Sie schmilzt bei 30° C.

Lycopodiumsäure [$C_{16}H_{30}O_2$]

wurde von Langer[4]) als Glycerid in den Lycopodiumsporen ge-

[1]) Chem.-Ztg. 1893. 434.
[2]) Annalen 244. 253.
[3]) Berl. Ber. ~~XXVIII.~~ 3397. 27,
[4]) Berl. Ber. 22. [2] 341. 835.

funden. Diese bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Dioxypalmitinsäure neben Isocapronsäure und Oxycaprinsäure.

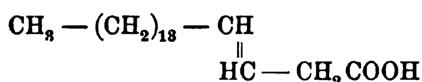
Asellinsäure [$C_{17}H_{32}O_2$)

soll sich nach den Angaben Fahrions im Sardinentran finden.

Olsäure (Oleïnsäure, Elaïnsäure) [$C_{18}H_{34}O_2$].

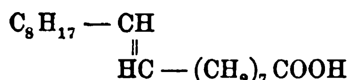
Diese Säure bildet als Glycerinester einen Hauptbestandteil der meisten natürlichen Fette.

Nach Saytzeff kommt ihr die Strukturformel



$$\begin{array}{l} CH_3 - (CH_2)_{13} - CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad \Vert \\ \qquad\qquad\qquad\; HC - CH_2COOH \end{array}$$

zu. Lewkowitsch[1]) hat diese Formel gegenüber der von Baruch[2]) angegebenen Konstitutionsformel



$$\begin{array}{l} C_8H_{17} - CH \\ \qquad\quad\;\; \Vert \\ \qquad\quad HC - (CH_2)_7COOH \end{array}$$

bestätigt.

Ganz reine Ölsäure ist nur sehr schwer erhältlich, sie bildet in diesem Zustande ein farb- und geruchloses Öl, welches bei 4° C. erstarrt und erst bei 14° C. wieder schmilzt. Ihr spezifisches Gewicht ist 0·898 bei 14° C. und 0·876 bei 100° C. Für sich allein ist sie bei gewöhnlichem Druck nicht destillierbar, geht aber bei 250° C. mit überhitztem Wasserdampf unzersetzt über. Nach Krafft und Nördlinger[3]) siedet Ölsäure unter einem Quecksilberdruck von 10 mm bei 223° C., von 15 mm bei 232·5° C., von 30 mm bei 249·5° C., von 50 mm bei 264° C. und von 100 mm bei 285·5°—286° C. In ganz reinem Zustande soll sie Lackmuspapier nicht röten, dagegen entfärbt auch die reine Ölsäure durch ein Tröpfchen Alkali gerötete alkoholische Phenolphtaleïnlösung.

Beim Stehen an der Luft wird die Ölsäure gelblich bis gelb, riecht dann ranzig und rötet Lackmuspapier.

Ölsäure ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in kaltem Alkohol, selbst wenn er verdünnt ist; durch Zusatz einer größeren Menge von Wasser wird sie aus ihren Lösungen abgeschieden. Auf der größeren Löslichkeit der Ölsäure gegenüber den festen Fettsäuren in einem Gemisch von Alkohol, Wasser und Essigsäure

---

1) Journ. soc. chem. ind. 1897. 389.
2) Berl. Ber. 27. 172.
3) Berl. Ber. 22. 818.

hat David ein Trennungsverfahren für Fettsäuregemenge zu begründen versucht.

Leitet man Luft durch auf 200° C. erhitzte Ölsäure, so wird dieselbe zum größten Teil in Oxyölsäure übergeführt.[1])

Läßt man in 7 Teile Ölsäure (1 Mol.) langsam 4 Teile Brom (1 Mol.) unter beständigem Schütteln eintropfen, so wird alles Brom aufgenommen, und man erhält eine Dibromstearinsäure, die ihrer Entstehung nach als Ölsäuredibromid bezeichnet wird. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Ölsäure}}{C_{17}H_{33}.COOH} + Br_2 = \underset{\text{Dibromstearinsäure}}{C_{17}H_{33}Br_2.COOH.}$$

Das Produkt bildet passend gereinigt ein gelbliches Öl. Ähnlich verhält sich eine alkoholische Ölsäurelösung gegen eine sublimathaltige, alkoholische Jodlösung (s. v. Hübls Verfahren) und gegen eine Lösung von Chlorjod in Eisessig. In den beiden zuletzt genannten Fällen wird Chlorjod aufgenommen.

Das Aufnahmsvermögen der Ölsäure für Halogene sinkt nach Fahrion[2]) bei langem Aufbewahren derselben, welcher Umstand teilweise in einer eingetretenen Polymerisation zu suchen sein soll.

Ölsäure zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in Palmitinsäure und Essigsäure (Varrentrapp):



$$C_{18}H_{34}O_2 + 2\,KHO = C_{16}H_{31}KO_2 + C_2H_3KO_2 + H_2.$$

Konzentrierte Schwefelsäure und darauffolgendes Kochen mit Wasser führt sie in ein Gemisch von Oxystearinsäure mit etwas Stearolakton über (s. Türkischrotöl). Eine ähnliche Umwandlung erleidet sie beim Erhitzen mit Chlorzink auf 185° C. (s. technische Stearinsäure).

Erhitzt man Ölsäure nach P. de Wilde und Reichler[3]) mit 1 % Jod mehrere Stunden im Autoklaven auf 270°—280° C., so gibt sie eine bei 50°—55° C. schmelzende Masse, welche mit Wasserdampf destilliert einen in Alkohol unlöslichen Rückstand und ein Destillat liefert, welches neben Stearinsäure einen flüssigen, mit Jod nicht mehr Stearinsäure liefernden Anteil enthält. Die Ausbeute beträgt im Maximum 70 % Stearinsäure, auch sollen nur zwei Dritteile des Jods wiedergewonnen werden können, so daß die hohen Kosten des Verfahrens seine Einführung in die Stearinindustrie verhindern.

---

[1]) Benedikt u. Ulzer, Zeitschrift für die Chemische Industrie 1887. Heft 9.
[2]) Chem.-Ztg. 1893. 434.
[3]) Bull. Soc. Chim. 1889. 1. 295.

Beim Erhitzen von Ölsäure mit Schwefel auf 130°—180° C. werden ca. 10% Schwefel aufgenommen; es entsteht eine Schwefelölsäure (Benedikt und Ulzer).

Die Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure nach Ch. Tissier[1]) durch Erhitzen derselben mit Zink im Autoklaven unter einem Druck von 9—10 Atmosphären gelingt nach den Untersuchungen von J. Freundlich und O. Rosauer[2]) insofern nicht, als bei diesem Prozesse nur wenige Prozente (1·6 — 3·37 %) Stearinsäure gebildet werden. Die Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure gelingt jedoch beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf 200—210° C.

Von Salpetersäure wird Ölsäure lebhaft oxydiert. Hierbei entstehen flüchtige Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure und nicht flüchtige Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$, namentlich Korksäure und auch Glutarsäure.

Kaliumpermanganat oxydiert Ölsäure zu Adipinsäure und anderen Säuren; in alkalischer Lösung wird Dioxystearinsäure gebildet.

Über das Verhalten der Ölsäure gegen salpetrige Säure und schweflige Säure siehe Elaïdinsäure.

Auf Alkalikarbonat wirkt Ölsäure wie auch andere aliphatische höhere Säuren nach Klimont[3]) glatt unter Bildung von Natriumbikarbonat.

Bemerkt sei noch, daß oftmals als rein bezogene Ölsäuren des Handels nicht unbedeutende Mengen unverseifbarer Bestandteile (Kohlenwasserstoffe und wahrscheinlich auch etwas Lakton) enthalten.[4])

Salze der Ölsäure. Die Alkalisalze der Ölsäure sind in Wasser weit leichter löslich, als die korrespondierenden Salze der festen Fettsäuren. Alle anderen Salze sind in Alkohol und einige auch in Äther löslich, zu den letzteren gehört das Bleisalz.

Die Alkalisalze (Ölsäureseifen) scheiden sich aus ihren wässerigen Lösungen bei Zusatz von überschüssigem Alkali, Chlornatrium etc. aus. Alle Salze der Ölsäure sind weicher als die der festen Fettsäuren und meist unzersetzt schmelzbar.

Ölsaures Natron $C_{18}H_{33}NaO_2$ kann aus absolutem Alkohol kristallisiert erhalten werden. Es löst sich in 10 Teilen Wassers von 12° C., 20·6 Teilen Alkohols von der Dichte 0·821 bei 13° C.

---

1) Russ. Priv. 1499 vom 16. I. 1897.

2) Chem.-Ztg. 1900. 566.

3) Klimont, Journ. f. prakt. Chem. 1901. 493.

4) W. Fahrion, Chem.-Ztg. 1899. 770; M. v. Senkowski, Zeitschr. f. phys. Chem. 1898. 434; H. Ditz, Chem.-Ztg. 1900. 24. No. 43.

und in 100 Teilen siedenden Äthers. Die wässerige Lösung des ölsauren Natrons bleibt auf Zusatz von Wasser zunächst klar, erst das zweihundertfache Gewicht Wasser bringt eine minimale Trübung hervor, die auch mit 900 Teilen Wasser noch nicht sehr merklich ist und auf Zusatz von wenig Alkali sofort verschwindet (Krafft und Stern).

Die Temperatur, bei welcher die Ausscheidung des sauren Oleates beginnt, ist 0° C. Sie liegt auch hier, ebenso wie bei den Seifen der festen Fettsäuren unter dem Schmelzpunkte der Fettsäure (Krafft und Wiglow).

Das Kalisalz bildet eine durchsichtige Gallerte, die in Wasser, Alkohol und Äther weit leichter löslich ist als das Natronsalz.

Das Barytsalz ist ein in Wasser unlösliches Kristallpulver, welches bei 100° C. zusammenbackt, ohne zu schmelzen. Von kochendem Alkohol wird es sehr schwer aufgenommen.

Das bei gewöhnlicher Temperatur pulverige Bleisalz schmilzt bei 80° C. zu einem gelben Öle. Es ist löslich in Äther. Das gewöhnliche Bleipflaster besteht zum größten Teile aus Bleioleat.

Das Silbersalz der Ölsäure ist in Äther nahezu unlöslich (Unterschied von harzsaurem Silberoxyd).

Elaïdinsäure [$C_{18}H_{34}O_2$].

Ölsäure geht, bei gewöhnlicher Temperatur mit salpetriger Säure in Berührung gebracht, in die stereoisomere Elaïdinsäure über. Dieselbe Reaktion findet statt, wenn man Ölsäure mit wässerigen Lösungen von schwefliger Säure oder Natriumbisulfit auf 180°—200° C. erhitzt.[1]) Die Konstitutionsformel der Elaïdinsäure ist



$$\begin{array}{c} CH_3 - (CH_2)_{13} - CH \\ \| \\ COOH - CH_2 - CH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} C_8H_{17} - CH \\ \| \\ COOH - (CH_2)_7 - CH \end{array}$$

Elaïdinsäure bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 51°—52° C. schmelzende Tafeln, welche bei 44°—45° C. erstarren. Sie ist fast unzersetzt destillierbar und siedet unter einem Quecksilberdruck von 10 mm bei 225° C., von 15 mm bei 234° C., von 30 mm bei 251·5° C., von 50 mm bei 266° C. (Krafft und Nördlinger).

Sie liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung eine bei 99°—100° C. schmelzende Dioxystearinsäure und

---

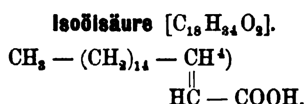
[1]) Saytzeff, Journ. f. prakt. Chem. 50. 73.

verbindet sich direkt mit Brom. Fileti und Baldracco[1]) erhielten durch Chlorieren der in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gelösten Elaïdinsäure eine Dichlorstearinsäure (Schmelzpunkt 49°—49·5° C.), welche verschieden war von der in gleicher Weise aus Ölsäure dargestellten Dichlorstearinsäure (Schmelzpunkt 36° bis 37° C.).

Die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Elaïdinsäure erhaltene Oxystearinsäure ist mit der aus Ölsäure erhaltenen identisch.[2])

A. Albitzki[3]) hat aus den Natronsalzen der Ölsäure und Elaïdinsäure Chloroxystearinsäuren dargestellt und konstatiert, daß die Chloroxystearinsäure aus Elaïdinsäure weniger beständig ist, als die aus Ölsäure.

Isoölsäure $[C_{18}H_{34}O_2]$.



Isoölsäure wird nach Saytzeff[5]) durch Destillation der β-Oxystearinsäure neben gewöhnlicher Ölsäure und unveränderter Oxystearinsäure erhalten. Zur Darstellung reiner Isoölsäure wird das Destillat unter Eiskühlung aus Äther umkristallisiert, die Ausscheidungen werden in die Zinksalze überführt, und diese mit siedendem Alkohol extrahiert. Dabei bleibt das Zinksalz der Oxystearinsäure im Rückstand, während isoölsaures Zinkoxyd sich beim Erkalten des alkoholischen Auszugs abscheidet und ölsaures Zink gelöst bleibt.

Die Isoölsäure oder feste Ölsäure bildet farblose, rhombische, bei 44°—45° C. schmelzende Tafeln, welche sich in Alkohol sehr leicht, schwieriger in Äther lösen. Sie findet sich oft in beträchtlicher Menge im Destillatstearin (s. technische Stearinsäure, Stearinkerzen).

Sie zerfällt beim Schmelzen mit Ätzkali in Essigsäure und Palmitinsäure und liefert mit alkalischer Chamäleonlösung oxydiert bei 78° C. schmelzende Dioxystearinsäure. Durch die Einwirkung von Jodwasserstoff wird sie in Jodstearinsäure umwandelt, aus der sie durch alkoholische Kalilauge rückgebildet wird. Bei 44° C. mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, liefert sie eine Oxy-

---

[1]) Chem.-Ztg. 1896. XX. 239.
[2]) A. Tscherbakoff u. A. Saytzeff, Journ. f. prakt. Chem. 1898. 27.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 1900. 61. 65.
[4]) Lewkowitsch, Journ. soc. chem. ind. 1897. 389.
[5]) Saytzeff, Journ. f. prakt. Chem. 145. 269.

stearinsäure vom Schmelzpunkt 68⁰—72⁰ C. bei 65⁰ C. hingegen entsteht dieselbe Oxystearinsäure, welche unter den gleichen Verhältnissen aus Ölsäure erhalten wird.

Rapinsäure [$C_{18}H_{34}O_2$].

Dieser flüssigen Säure, welche sich als Glycerid im Rüböl findet, wurde erst von Reimer und Will die Formel $C_{18}H_{34}O_3$ zugelegt. Zellner hat jedoch konstatiert, daß diese Säure isomer mit der Ölsäure ist. Sie ist, wie ihr Jodaufnahmevermögen erweist, eine ungesättigte Fettsäure, wird in der Kälte nicht fest und läßt sich durch Einwirkung von salpetriger Säure nicht zum Erstarren bringen. Ihr Natriumsalz bildet eine zusammenhängende, feste, in Wasser leicht lösliche Masse. Das Zinksalz ist kristallinisch in Alkohol und Äther löslich und schmilzt bei 78⁰ C.

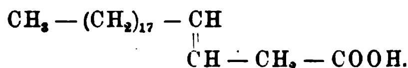
Döglingsäure [$C_{19}H_{36}O_2$]

ist noch wenig untersucht, sie ist ein der Ölsäure ähnliches gelbes Öl, welches bei 40⁰ C. erstarrt. Das Bleisalz ist in Äther löslich.

Jecoleïnsäure [$C_{19}H_{36}O_2$].

Sie wurde von Heyerdahl im Lebertran gefunden.

Erucasäure oder Brassicasäure [$C_{22}H_{42}O_2$].

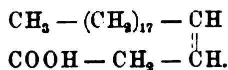


$$CH_3-(CH_2)_{17}-CH = CH-CH_2-COOH.$$

Sie bildet als Glycerinester einen Hauptbestandteil des Rüböles und kristallisiert in Nadeln, die bei 33⁰—34⁰ C. schmelzen. Sie verhält sich im allgemeinen der Ölsäure ziemlich ähnlich, vereinigt sich zum Beispiel mit 2 Atomen Brom, gibt mit salpetriger Säure die stereoisomere Brassidinsäure und mit Permanganat in alkalischer Lösung Dioxybehensäure und wird durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 200⁰—210⁰ C. zu Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ reduziert (Goldschmiedt). Sie unterscheidet sich aber von der Ölsäure durch die Schwerlöslichkeit ihres Bleisalzes in kaltem Äther. Wird eine Lösung von Erucasäure in Benzol mit der berechneten Menge einer Lösung von Chlorschwefel (S_2Cl_2) in Benzol vermischt, so wird ein Additionsprodukt aus 2 Molekülen Erucasäure und einem Molekül Chlorschwefel erhalten (Ulzer).

Die Erucasäure siedet unter einem Druck von 10 mm bei 256⁰ C., von 15 mm bei 265⁰ C. und von 30 mm bei 282⁰ C. (Krafft und Nördlinger.)

Brassidinsäure [$C_{22}H_{42}O_2$].



Dieselbe entsteht nach Saytzeff auch durch Einwirkung von Natriumbisulfitlösung oder von schwefliger Säure auf Erucasäure unter Druck und bildet bei 65° C. schmelzende Nadeln. Der Erstarrungspunkt liegt bei 56° C.

3. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$.

Die Säuren dieser Reihe nehmen 4 Atome Jod oder Brom auf, werden durch Sauerstoff der Luft weitaus leichter und rascher oxydiert, als die Säuren der vorangehenden Reihe und liefern bei der Behandlung mit salpetriger Säure keine festen, isomeren Fettsäuren.

Eläomargarinsäure [$C_{17}H_{30}O_2$].

Diese Säure findet sich als Glycerid im japanischen Holzöl aus den Samen von Elaeococca vernicia. Sie bildet rhombische, bei 48° C. schmelzende Tafeln, die an der Luft rasch verharzen. In alkoholischer Lösung dem Lichte ausgesetzt, geht sie in die isomere Eläostearinsäure über, die bei 71° C. schmilzt.

Linolsäure [$C_{18}H_{32}O_2$].

Sie wurde von Hazura[1]) aus den flüssigen Fettsäuren des Hanföls dargestellt, findet sich jedoch als Glycerid in den meisten trocknenden Ölen in bedeutender Menge.

Die Linolsäure ist ein schwach gelbliches, in der Kälte nicht erstarrendes Öl vom spezifischen Gewichte 0·9206 bei 14° C. Sie reagiert schwach sauer und ist leicht löslich in Alkohol und Äther.

Mit salpetriger Säure gibt sie kein kristallinisches Produkt (Unterschied von den Säuren der Ölsäurereihe). Sie nimmt weit rascher Sauerstoff aus der Luft auf als Ölsäure und geht, in dünnen Schichten der Einwirkung der Luft ausgesetzt, zuerst, und zwar schon nach einigen Tagen, in eine feste, harzähnliche Substanz, welche Oxyoleïnsäure genannt wird, und schließlich in einen neutralen, in Äther unlöslichen und in Alkalien löslichen Körper, Linoxyn, über.[2])

---

[1]) Monatshefte f. Chemie VIII. 147 und 265.

[2]) Vergl. auch die neueren Untersuchungen von Bauer und Hazura, Monatshefte f. Chemie IX. 459.

Beim Bromieren liefert sie ein bei 114°—115° C. schmelzendes Tetrabromid, welches durch Zink und alkoholische Salzsäure zu Linolsäure reduziert wird. Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung entsteht ausschließlich Sativinsäure, eine Tetraoxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_6$.

Das Baryt- und Kalksalz der Linolsäure löst sich in siedendem Alkohol, das Kalk-, Zink-, Kupfer- und Bleisalz auch in Äther. Die meisten dieser Salze sind amorph, nur die Zinkverbindung kann kristallisiert erhalten werden.

Taririnsäure [$C_{18}H_{32}O_2$].

Diese Säure findet sich in dem Fett der Samen von Picramnia Sow oder Tariri (Aublet). Sie schmilzt bei 50·5° C. und gibt ein bei 125° C. schmelzendes Tetrabromid. Ihr Kalisalz ist in Alkohol schwer löslich. Durch Behandlung von Taririnsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor im geschlossenen Rohre bei 200°—210° C. wurde von Arnaud[1]) Stearinsäure erhalten.

4. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$.

Linolensäuren [$C_{18}H_{30}O_2$].

Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ hat Hazura[2]) aus dem bei 177° C. schmelzenden, bei der Bromirung der flüssigen Anteile der rohen Leinölfettsäuren erhaltenen Hexabromid durch Reduktion mit Zink und alkoholischer Salzsäure erhalten. Die Jodzahl wurde zu 245 gefunden, während die Rechnung für die Addition von 6 Atomen Jod die Zahl 274 ergibt. Damit erscheint die Behauptung Reformatzkys,[3]) daß Leinöl keine Säuren von der Formel $C_{18}H_{30}O_2$ enthalte, widerlegt, indem der Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ die Jodzahl 181 zukäme. Auch die Jodzahl des Leinöls selbst, welche oft 180 übersteigt, spricht für die Anwesenheit der Säuren der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$, da reines Linolsäureglycerid nur 173% Jod addieren könnte. Nun besteht aber Leinöl nicht ausschließlich aus Glyceriden flüssiger Fettsäuren, sondern enthält 10—15% Tristearin, Tripalmitin und Trimyristin, wodurch die Jodzahl beträchtlich herabgedrückt wird.

Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung geht die Linolensäure in Linusinsäure, eine Hexaoxystearinsäure, über.

---

1) Compt. rend. 122. 1000.

2) Monatshefte f. Chemie VIII. 266.

3) Journ. f. prakt. Chem. [2] 41. 529.

Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ ist noch nicht isoliert, sie ist nach Hazura[1]) die Muttersubstanz der bei der Oxydation von Leinöl entstehenden Isolinusinsäure.

Jecorinsäure $[C_{18}H_{30}O_2]$.

Fahrion[2]) glaubt aus dem Sardinentran eine Säure von der Formel $C_{18}H_{30}O_2$ isoliert zu haben, welche er Jecorinsäure nennt, doch ist deren Existenz noch nicht sichergestellt.

5. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$.

Isansäure $[C_{14}H_{20}O_2]$.

A. Hébert[3]) hat aus den Samenkörnern von J'Sano ein Öl extrahiert, aus welchem er diese Säure isoliert hat. Sie kristallisiert in bei 41° C. schmelzenden Blättchen und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Sie besitzt einen eigenartigen Geruch und oxydiert sich an der Luft leicht unter Verfärbung. Die angegebene Formel für diese Säure ist noch nicht sichergestellt.

Therapinsäure $[C_{17}H_{26}O_2]$.

Heyerdahl[4]) hat durch Bromieren der bei Luftabschluß dargestellten Fettsäuren des Lebertranes eine Verbindung $C_{17}H_{26}Br_8O_2$ erhalten, welche alles Brom in addierter Form enthielt. Hiernach ist die Annahme der Existenz einer Säure $C_{17}H_{26}O_2$, der Therapinsäure in den Lebertranfettsäuren wahrscheinlich.

6. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_3$.

Lanopalminsäure $[C_{16}H_{32}O_3]$.

Diese Säure wurde von Darmstädter und Lifschütz[5]) aus dem Wollfette dargestellt. Sie kristallisirt in büschelförmigen, bei 87°—88° C. schmelzenden und 83°—85° C. erstarrenden Kristallen.

Durch Zersetzung des Magnesiumsalzes mit Säure wird das Anhydrid gefällt. Mit wässeriger Lauge geht dasselbe nicht in Lösung, es löst sich jedoch leicht auf Zusatz von etwas Alkohol.

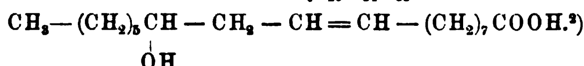
[1]) Monatshefte f. Chemie IX. 180.
[2]) Chem.-Ztg. 17. 521.
[3]) Chem.-Ztg. 1901. 282.
[4]) P. Möller; Cod liver oil and chemistry. London and Christiania 1895.
[5]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1896, 618 u. 2890.

Coccerinsäure [$C_{31}H_{62}O_3$].[1])

Diese bei 92°—93° C. schmelzende Säure bildet als Coccerylester einen Hauptbestandteil des Cochenillewachses.

7. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_3$.

Ricinolsäure [$C_{18}H_{34}O_3$].



Diese Säure bildet als Glycerinester einen Hauptbestandteil des Ricinusöles. Rohe Ricinolsäure, wie man sie durch Verseifen von Ricinusöl und Zerlegen der Seife mit einer Mineralsäure erhält, ist bei 15° C. ein dickes Öl vom spezifischen Gewichte 0·9400, welches beim Abkühlen auf —6° bis —10° C. vollständig erstarrt und sich mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnisse mischt.

F. Krafft[3]) hat die rohe Ricinolsäure in der Kälte erstarren lassen und bei einer allmählich auf 10°—12° C. gesteigerten Temperatur abgepreßt. Er erhielt auf diese Weise reine Ricinolsäure, welche nach dem Umkristallisieren eine harte, blendend weiße, bei 16°—17° C. schmelzende Kristallmasse liefert. Sie erstarrt erst beträchtlich unter der Schmelztemperatur und ist selbst bei einem auf 15 mm erniedrigten Druck noch nicht unzersetzt flüchtig. Im Kohlensäurestrom auf 150° C. erhitzt, geht sie allmählich teilweise in Anhydride und Polymere über, was an dem Sinken der Säure- und Verseifungszahl kenntlich ist. Ihr Triglycerid ist fest.

Die Ricinolsäure hat die Formel einer Oxyölsäure. Sie nimmt aus der Luft keinen Sauerstoff auf und wird durch salpetrige Säure in die stereoisomere Ricinelaïdinsäure verwandelt. Mit Brom vereinigt sie sich zu Ricinolsäuredibromid $C_{18}H_{34}Br_2O_3$. Bei der Einwirkung von gasförmigem Bromwasserstoff wird Bromstearinsäure gebildet.[4]) Über ihr Verhalten gegen Schwefelsäure und ihre Neigung, sich zu polymerisieren s. Türkischrotöl. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Azelaïnsäure, Oxalsäure und Önanthsäure. Hans Meyer[5]) fand bei alter Ricinolsäure

[1]) Liebermann, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 18. 1980.
[2]) A. Kasansky, Journ. f. prakt. Chem. 1900. 62. 363; Goldsobel, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1894. 3121.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21. 2730.
[4]) A. Kasansky, Journ. f. prakt. Chem. 1900. 62. 363.
[5]) Arch. Pharm. 1897. 184.

eine niedrigere Säurezahl als bei frisch bereiteter, woraus er schließt, daß Polysäuren gebildet werden, die bei Einwirkung von kochender, alkoholischer Kalilauge wieder Ricinolsäure liefern.

Die meisten ihrer Salze können kristallinisch erhalten werden, sie sind in ihren Löslichkeitsverhältnissen denen der Ölsäure ähnlich. Das Bleisalz ist in Äther löslich und schmilzt bei 100° C.

Hazura und Grüßner[1]) haben bei der Oxydation der rohen Ricinusölsäure zwei isomere Trioxystearinsäuren erhalten und ziehen daraus den Schluß, daß die Ricinusölsäure aus zwei isomeren Säuren bestehe, welche sie Ricinolsäure und Ricinisolsäure nennen. Doch hat Mangold[2]) darauf aufmerksam gemacht, daß eine Säure von der Formel der Ricinolsäure zwei isomere Trioxystearinsäuren liefern kann. Andrerseits wäre es wohl möglich, daß die öligen, abpreßbaren Beimengungen der Ricinolsäure, welche Krafft für Produkte der oxydierenden Einwirkung der Luft hält, aus Ricinisolsäure bestehen.

Ricinelaïdinsäure bildet bei 52° — 53° C. schmelzende Nadeln, addiert 2 Atome Brom und liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung zwei Trioxysäuren (Mangold).

8. Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_4$.

Dioxystearinsäure [$C_{18}H_{36}O_4$].

Diese bei 141°—143° C. schmelzende Säure soll sich nach Juillard[3]) als Glycerid in der Menge von ca. 1% im Ricinusöle vorfinden.

Lanocerinsäure [$C_{30}H_{60}O_4$].[4])

Sie wurde aus dem Wollfette isoliert, kristallisiert in bei 104°—105° C. schmelzenden Nadeln und erstarrt bei 103° C. Kaum löslich in wässeriger Kalilauge wird sie nach Zusatz von etwas Alkohol leicht verseift.

9. Säuren der Reihe $C_nH_{2n}(COOH)_2$.

Japansäure [$C_{20}H_{40}(COOH)_2$].

Zur Darstellung dieser Säure wurde von Geitel und van der Want[5]) die 10 prozentige Lösung der Japanwachsfett-

---

[1]) Monatshefte f. Chemie 9. 475.
[2]) ibid. 13. 326.
[3]) Bull. soc. chim. 1895. 3 sér. 13. 238.
[4]) Darmstädter und Lifschütz, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1896, 1474 u. 2893.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. 1900. 61. 151.

säuren in 95prozentigem Alkohol heiß mit möglichst wasserfreiem, alkoholischem Kali neutralisiert, dann langsam in großen Wasserbädern abgekühlt und durch Büchnersche Filter, mit Wasser von bestimmter Temperatur umgeben, filtriert. Die am Filter bleibenden Kalisalze geben nach der Zersetzung mit Salzsäure Fettsäuren von zwischen $104{\cdot}5^0$ und 115^0 C. liegenden Schmelzpunkten, je nachdem bei 50^0—62^0 C. filtriert wurde.

Die Japansäure bildet aus Alkohol kristallisiert feine, weiße Blättchen vom Schmelzpunkt $117{\cdot}7$—$117{\cdot}9^0$ C. Dieselben sind in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich und schwerer als Wasser.

Der Säurezahl nach kommt ihr die oben angegebene Formel und nicht die von Eberhardt[1]) aufgestellte Formel $C_{20}H_{38}O_4$ zu. Durch Erhitzen der Säure entsteht unter Kohlensäureabspaltung ein bei 82^0—83^0 C. schmelzender Körper von der wahrscheinlichen Formel $(C_{10}H_{20})_2CO$. Die Japansäure dürfte als gemischtes Glycerid im Japanwachs vorhanden sein.

10. Oxystearinsäuren und Homologe.

Im folgenden werden die Oxyfettsäuren besprochen, welche noch von Wichtigkeit sind. Das Vorkommen dieser Fettsäuren in natürlichen Fetten ist nicht beobachtet worden, doch finden sich beispielsweise Oxystearinsäuren in verschiedenen Produkten der Fettindustrie.

a) Monooxystearinsäuren.

α-Oxystearinsäure $[C_{18}H_{35}O_2 . OH]$.



$CH_3(CH_2)_{14}CH_2 . CH(OH)COOH$.

Diese Säure entsteht bei der Einwirkung von einem Teil Vitriolöl auf 3 Teile Isoölsäure bei ca. 45^0 C.[2]) (M. K. u. A. Saytzeff). Nach eintägigem Stehen wird mit Wasser ausgekocht und das ausgeschiedene Produkt 10 Stunden lang mit alkoholischem Kali auf 150^0 C. erhitzt. Sie bildet sich auch bei Behandlung von Jodstearinsäure (aus Isoölsäure hergestellt) mit Silberoxyd. Sie kristallisiert aus Alkohol in sechsseitigen, bei 77^0—79^0 C. schmelzenden Täfelchen und destilliert unter 100 mm Druck unzersetzt.

[1]) Inaug.-Dissert. 1888.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 37. 284.

β-Oxystearinsäure [$C_{18}H_{35}O_2.OH$].[1])

$CH_3.(CH_2)_{14}.CH.(OH).CH_2(COOH)$.

Sie kann aus Ölsäure, Elaïdinsäure[2]) oder Trioleïn durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure neben Stearinschwefelsäure und Stearolakton und beim Kochen von Stearinschwefelsäure mit starken Säuren[3]) erhalten werden. Zur Darstellung werden 88 Teile, durch Ausfrieren von festen Anteilen befreiten Olivenöles mit 32 Teilen Vitriolöl behandelt, einige Zeit stehen gelassen, mit Kalilauge verseift und die Seife durch Salzsäure zerlegt. Sie kristallisiert aus Alkohol in sechsseitigen bei 83°—85° C. schmelzenden Tafeln (Saytzeff). Bei 20° C. werden 8·78 Teile der Säure von 100 Teilen absoluten Alkohols gelöst und 2·3 Teile Säure von 100 Teilen Äther. Beim Erhitzen für sich allein oder mit Chlorzink auf 200° C. geht sie in eine nach dem Erkalten dickflüssige Masse über, welche neben ihrem Anhydrid auch Ölsäure zu enthalten scheint. Das Anhydrid geht bei längerem Kochen mit Kalilauge wieder in die Säure über. β-Oxystearinsäure gibt im Vakuum destilliert Isoölsäure und Ölsäure neben unveränderter Oxystearinsäure.

Bemerkt sei noch, daß Shukoff und Schestakoff[4]) dieser Säure die Strukturformel $C_8H_{17}.CH.(OH)C_8H_{16}.COOH$ zuschreiben.

Stearolakton [$C_{18}H_{34}O_2$].[5])

$C_{14}H_{29}CH.(CH_2)_2CO.-$
$\quad$ └— O —┘

Stearolakton bildet sich nach Geitel neben Oxystearinsäure beim Vermischen von Ölsäure mit Schwefelsäure. Durch Sulfurieren der auf 0° C. gekühlten Ölsäure mit Monohydrat und Behandlung mit Wasser werden 50 Prozente der angewandten Ölsäuremenge an Lakton erhalten.[6]) Es entsteht ferner beim Erhitzen von Ölsäure mit 10% Chlorzink. Es ist das innere Anhydrid der γ-Oxystearinsäure $C_{14}H_{29}.CH.(OH).(CH_2)_2(COOH)$, in welche es leicht übergeht, wenn man seine alkoholische Lösung mit Alkali versetzt. Zersetzt man solche Auflösungen durch Säuren, so scheidet sich wieder Stearolakton ab.

---

[1]) Adolf C. Geitel, Journ. f. prakt. Chem. [2] 37. 58.
[2]) A. Tscherbakoff u. A. Saytzeff, Journ. f. prakt. Chem. 1898. 27.
[3]) Vergleiche auch Türkischrotöl.
[4]) Chem.-Ztg. 1900. 411.
[5]) Geitel, Journ. f. prakt. Chem. [2] 37. 53 u. R. Benedikt, Monatshefte f. Chemie 11. 94.
[6]) Compt. rend. 1897. 466.

Stearolakton bildet gekrümmte Nadeln, welche bei 51·2° C. schmelzen und nahezu unzersetzt destillierbar sind. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Äther und Petroleumäther.

b) Dioxyfettsäuren.

Dioxystearinsäuren $[C_{18}H_{34}O_2(OH)_2]$.[1])

Dioxystearinsäure entsteht bei der Oxydation alkalischer Ölsäurelösungen mit Permanganat. Sie kristallisiert in rhombischen Täfelchen, welche an zwei gegenüberliegenden Rhombenecken abgestumpft sind. Sie ist völlig unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Spiritus und schwer löslich in Äther. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 136·5° C., der Erstarrungspunkt bei 119°—122° C.

Aus der Schmelze von Dioxystearinsäure mit Ätzkali bei niedriger Temperatur hat H. Rondel Le Sueur[2]) eine bei 111° bis 111·5° C. schmelzende, zweibasische Säure $C_{18}H_{34}O_5$ und eine bei 78·5°—79° C. schmelzende Säure $C_{18}H_{34}O_8$ dargestellt. Die letztere Säure dürfte mit der von Saytzeff durch Destillation der Dioxystearinsäure erhaltenen Säure identisch sein. Wird die Schmelze bei höherer Temperatur ausgeführt, so entstehen Azelaïnsäure, Pelargonsäure und ein unter 50 mm Druck bei 280°—300° C. siedendes Öl.

Dioxystearidinsäure ist das Oxydationsprodukt der Elaïdinsäure. Sie schmilzt bei 99°—100° C.

p-Dioxystearinsäure wurde aus Isoölsäure erhalten. Sie schmilzt bei 77°—78° C.

Dioxybehensäuren $[C_{22}H_{42}O_2(OH)_2]$.

Die aus Erucasäure erhältliche Dioxybehensäure bildet körnige, bei 132°—133° C. schmelzende, in warmem Alkohol leicht lösliche Kristalle.

Isodioxybehensäure schmilzt bei 99°—100° C. und entsteht durch Oxydation der Brassidinsäure mit Kaliumpermanganat.[3])

Paradioxybehensäure schmilzt bei 86°—88° C. und wird in gleicher Weise aus Isoerucasäure gewonnen.[4])

c) Trioxystearinsäuren $[C_{18}H_{33}O_2(OH)_3]$.[5])

Bei der Oxydation von Ricinusölsäure bilden sich zwei isomere Trioxistearinsäuren.

[1]) Saytzeff, Journ. f. prakt. Chem. [2] 33. 300.
[2]) Chem.-Ztg. 1900. 353.
[3]) Saytzeff, Journ. f. prakt. Chem. 1894 (50). 82.
[4]) Alexandroff u. Saytzeff, Journ. f. prakt. Chem. 1894 (49). 63.
[5]) Hazura u. Grüßner, Monatshefte f. Chemie 9. 475.

Trioxystearinsäure schmilzt bei 140°—142° C., kristallisiert aus Wasser in mikroskopischen Nadeln, ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser. Sie ist schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig und unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther und Chloroform.

α-Isotrioxystearinsäure unterscheidet sich von der Trioxystearinsäure durch ihren Schmelzpunkt, welcher bei 110°—111° C. liegt, und namentlich durch die leichte Löslichkeit in Äther.

β-Isotrioxystearinsäure entsteht bei der Oxydation von Ricinelaïdinsäure durch alkalische Permanganatlösung. Sie bildet, aus Benzol kristallisiert, rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 114°—115° C.[1]) Sie ist schwer löslich in heißem Wasser, Äther und Ligroin und leicht löslich in Alkohol.

d) Tetraoxystearinsäure [$C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$].[2])

Tetraoxystearinsäure oder Sativinsäure wird durch Oxydation von Linolsäure mit Permanganat erhalten. Sie erscheint unter dem Mikroskope in Form von langen Nadeln oder Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Sie schmilzt bei 173° C., löst sich in 2000 Teilen siedenden Wassers, ist unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol und leicht löslich in Eisessig und in heißem Alkohol.

e) Hexaoxystearinsäuren [$C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$].

Linusinsäure[3]) ist das Oxydationsprodukt der im Leinöl enthaltenen Linolensäure. Sie bildet meist rhombische, oft an zwei gegenüberliegenden Ecken abgestumpfte Tafeln, seltener Nadeln und schmilzt bei 203°—205° C. Sie löst sich leichter als Sativinsäure in Wasser, ist schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Äther.

Isolinusinsäure[4]) ist das Oxydationsprodukt der Isolinolensäure. Sie besteht aus prismatischen Nadeln, die bei 173°—175° C. schmelzen, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, unlöslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform und leicht löslich in Alkohol.

---

[1]) Hazura u. Grüßner, Monatshefte f. Chemie 10. 199.
[2]) Bauer u. Hazura, Monatshefte f. Chemie 7. 216 u. 8. 153.
[3]) Hazura u. Friedreich, Monatshefte f. Chemie 8. 159.
[4]) Hazura, ibid. 9. 180.

B. Alkohole.

1. Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O_3$.

Glycerin [$C_3H_8O_3$].

Glycerin wird im Großen als Nebenprodukt bei der Stearinsäurefabrikation und bei der Seifenerzeugung aus Fetten gewonnen. Es ist im reinen Zustande eine farblose, rein süß schmeckende, schwer bewegliche Flüssigkeit von neutraler Reaktion, welche in der Winterkälte dem rhombischen Systeme angehörige Kristalle absetzt und endlich zu einer weißen Kristallmasse erstarrt, die erst bei 22° C. wieder schmilzt. Es fühlt sich schlüpfrig wie Öl an und bringt schon auf der Haut, besonders aber auf den Schleimhäuten das Gefühl von Wärme hervor, indem es den Geweben Wasser entzieht.

Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft es außerordentlich langsam, bei 100° C. gibt es schon merkbare Mengen ab, indem seine Spannkraft bei dieser Temperatur und 760 mm Barometerstand schon 64 mm beträgt. Beim Erhitzen von 5 g getrockneten Glycerins auf dem Wasserbade entweichen regelmäßig in je 2 Stunden 0·1 g oder 2 Prozente. Nach Clausnizer[1]) kann Glycerin durch Stehen über Schwefelsäure im Vakuum vollständig getrocknet werden, während es nach Struve[2]) unter diesen Verhältnissen seinen Wassergehalt nur bis auf 1·52 Prozente verliert, welche zurückgehalten werden.

In einem Kölbchen, welches mit einer Papierkappe verschlossen ist, kann Glycerin im Luftbade bei 100°—110° C. vollständig getrocknet werden, ohne daß merkliche Mengen Glycerin entweichen, die Abnahme beträgt in je 2 Stunden 1 bis höchstens 2·2 mg. Verdünnte Glycerinlösungen können nach Hehner[3]) ohne Glycerinverlust eingedampft werden, bis der Glyceringehalt 70% erreicht. Dieser Angabe widerspricht die Behauptung Struves, daß bei der Destillation von Glycerin mit Wasser sich etwas Glycerin mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Bei 290° C. läßt es sich fast unzersetzt destillieren. Unter 50 mm Druck siedet es bei 210° C., unter 12·5 mm Druck bei 179·5° C. Im Vakuum ist es unzersetzt flüchtig. Im Großen wird es bei 180° bis 200° C. mit überhitztem Dampf aus einem mit einer Reihe von Vorlagen verbundenen Kessel übergetrieben, wobei sich in

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 20. 65.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1900. 25. 592.
[3]) The Analyst 1887. 65.

der ersten Vorlage Glycerin mit geringem Wassergehalt, in den folgenden ein immer verdünnteres Produkt ansammelt.

Reines Glycerin kann in einer Schale bei ca. 150°—200° C. ohne jeden Rückstand abgedampft werden. Dabei läßt es sich entzünden und verbrennt mit blauer Flamme ohne wahrnehmbaren Geruch. Erhitzt man es aber rasch auf dem Platinblech, so verbrennt es unter Entwicklung von Akroleïndämpfen.

Die Angaben über das spezifische Gewicht des wasserfreien Glycerins stimmen nicht genau untereinander überein, was seinen Grund darin hat, daß das Glycerin sehr hygroskopisch ist und nur schwer von den letzten Anteilen Wasser befreit werden kann.[1]

Von neueren Angaben über das spezifische Gewicht[2] des Glycerins seien angeführt:

1·26353 bei 15° C. bezogen auf Wasser von 0° C., oder 1·26468 bezogen auf Wasser von 15° C. (Mendelejeff), 1·2653 bei 15° C. (Wasser von 15° C. = 1, Gerlach), 1·262 bei 17·5° C. (Strohmer).

Nicol[3] hat die spez. Gewichte des reinen Glycerins und wässeriger Glycerinlösungen bei 20° C. im Sprengelrohr genau bestimmt:

Glyceringehalt:	Spez. Gewicht:
100	1·26348
90	1·23720
80	1·21010
70	1·18293
60	1·15561
50	1·12831
40	1·10118
30	1·07469
20	1·04884
10	1·02391.

Glycerin läßt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, dabei tritt Volumverminderung und Temperaturerhöhung ein. Die größte Erwärmung, nämlich eine solche um 5° C. tritt ein, wenn man 58 Gewichtsteile Glycerin mit 42 Teilen Wassers mischt, die größte Kontraktion beträgt ca. 1·1 % (Gerlach). Glycerin ist mischbar mit Alkohol, leicht löslich in ätherhaltigem Alkohol, schwer löslich in Äther, indem 1 Teil Glycerin von der Dichte

[1] Möglichst entwässertes Glycerin nimmt vermöge seiner Hygroskopizität wieder bis 17·46 % Wasser auf (H. Struve).

[2] S. auch Abschnitt IX.

[3] Pharm. Journ. and Trans. 1887. 8. 279.

1·23 ca. 500 Teile gewöhnlichen Äthers zur Lösung braucht. Seiner wässerigen Lösung kann es durch Schütteln mit Äther nicht entzogen werden.

Das Glycerin besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen für viele Salze. 100 Teile Glycerin lösen 98 Teile kristallisierte Soda, 60 Teile Borax, 50 Teile Chlorzink, 40 Teile Alaun, 40 Teile Jodkalium, 30 Teile Kupfervitriol, 25 Teile Eisenvitriol, 20 Teile Bleizucker, 20 Teile kohlensaures Ammon, 20 Teile Chlorammonium, 10 Teile Chlorbaryum, 8 Teile Natriumkarbonat, 7·5 Teile Quecksilberchlorid und 3·5 Teile chlorsaures Kali (Klever). 100 Teile Glycerin von 1·114 spez. Gewicht lösen 0·957 Teile Gips. Auch in Wasser unlösliche Seifen werden von Glycerin gelöst; so lösen 100 Teile Glycerin von 1·114 spez. Gewicht 0·71 Teile ölsaures Eisenoxyd, 0·94 Teile ölsaure Magnesia und 1·18 Teile ölsauren Kalk (Asselin).

Verbindungen des Glycerins mit Basen. Glycerin löst Kalihydrat, alkalische Erden und Bleioxyd auf. Kalk, Strontian und Baryt werden aus solchen Lösungen durch Kohlensäure bis auf einen geringen Rest ausgefällt. Glycerin verhindert die Ausfällung von Eisenoxyd, Kupferoxyd etc. durch Kalilauge.

Natriumglycerinat [$C_3H_7O_3Na$] wird erhalten, wenn man eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol mit Glycerin mischt und den aus dem Alkoholat $C_3H_7O_3Na + C_2H_6O$ bestehenden Niederschlag bei 100° C. trocknet. Es ist ein weißes, sehr hygroskopisches Pulver, welches durch Wasser in Glycerin und Ätznatron zerlegt wird.

Dinatriumglycerinat entsteht durch Einwirkung des Mononatriumsalzes $C_3H_7O_3Na + C_2H_6O$ auf Natriumalkoholat. Es stellt eine kristallinische, äußerst hygroskopische Masse dar.

Calciumglycerinat, $C_3H_6O_3Ca$ wird dargestellt durch Erwärmen eines Gemenges von 14 Gewichtsteilen Ätzkalk und 23 Gewichtsteilen wasserfreien Glycerins auf 100° C. und abkühlen, sobald eine heftige Reaktion eingetreten ist. Es stellt ein Kristallpulver dar, das durch Wasser in Glycerin und Kalk zerlegt wird.

Bleiglycerinate. Zur Bereitung von Monoplumboglycerid $C_3H_6O_3Pb$ werden 22 g Bleizucker in 250 ccm Wasser gelöst, mit 20 g Glycerin und sodann in der Hitze mit einer konzentrierten Lösung von 15 g Kalihydrat versetzt. Die von einem geringen Niederschlage abfiltrierte Lösung scheidet nach ein bis zwei Tagen reichliche Mengen feiner, weißer Nadeln, das Monoglycerinat aus. Wendet man Bleiessig statt Bleizucker an, so erhält man basische Bleiglycerinate. Aus der Bildung dieser Verbindungen erklären sich auch die Resultate, welche man erhält, wenn man eine genau

gewogene Menge Glycerin in wässeriger Lösung über überschüssigem, gewogenen Bleioxyd eindampft, den Rückstand bei 130°—140° C. trocknet und wägt (s. Glycerinbestimmung nach Morawski). Das Gewicht entspricht dann nicht der Summe von Bleioxyd und Glycerin, sondern es ist geringer, entsprechend der Wassermenge, welche nach der Gleichung $C_3H_8O_3 + PbO = C_3H_6PbO_3 + H_2O$ ausgetreten ist.

Ester des Glycerins. Von den Estern des Glycerins mit anorganischen Säuren seien hier nur das Nitroglycerin und das Arsenit erwähnt. Die wichtigsten Glyceride der Fettsäuren, welche Bestandteile der natürlichen Fette bilden, finden sich in dem Abschnitte II. „Physikalische und chemische Eigenschaften der Fette und Wachsarten" beschrieben.

Nitroglycerin. $C_3H_5N_3O_9 = NO_3.CH_2.CH.(NO_3).CH_2.NO_3$. Es wird dargestellt durch Lösen von 100 Gewichtsteilen Glycerin in 3 Gewichtsteilen Schwefelsäure von 66° B. und Eintragen dieser Lösung in ein erkaltetes Gemisch von 280 Gewichtsteilen Salpetersäure (48° B.) mit 300 Gewichtsteilen Schwefelsäure (66° B.). Nach 24 Stunden wird das Nitroglycerin abgehoben, mit Wasser und Sodalösung gewaschen und über Schwefelsäure oder bei 30° bis 40° C. getrocknet. Es stellt ein hellgelbes, bei —20° C. in Nadeln kristallisierendes Öl dar, welches bei 15° C. das spez. Gewicht 1·6009 besitzt. Es löst sich leicht in Äther, Chloroform und Eisessig, weniger in warmem Alkohol, ist giftig und explodiert heftig durch Stoß oder Schlag und beim Erhitzen auf 257° C. Es wird zur Darstellung von Sprengstoffen und rauchlosem Schießpulver verwendet. Dynamit ist mit Nitroglycerin imprägnierte Kieselgur.

Glycerinarsenit (Arsenigsäureglycerinester) $C_3H_5AsO_3$ bildet sich beim Erhitzen von 2 Mol. Glycerin mit 1 Mol. arseniger Säure auf 150° C. Es bildet eine sehr zerfließliche, fettartige Substanz, welche bei 50° C. zu einer dicken Flüssigkeit schmilzt und sich erst oberhalb 290° C. zersetzt.[1]) Es ist mit Glycerindämpfen flüchtig, weshalb auch destilliertes, „chemisch reines" Glycerin des Handels Arsen enthalten kann.

Der Ester wird in der Kattundruckerei benutzt.

Reaktionen des Glycerins. Zum Nachweise des Glycerins kann schon der unangenehme, charakteristische Akroleïngeruch dienen, der beim raschen Erhitzen auftritt. Derselbe entsteht auch beim Erhitzen der Glyceride, somit aller Fette, und macht sich z. B. beim Auslöschen einer Öllampe oder Talgkerze bemerkbar. Noch deutlicher als beim Erhitzen reinen Glycerins tritt dieser

---

[1]) Jackson, Jahresber. 1884. 931.

Geruch auf, wenn man dasselbe vorher mit wasserentziehenden Substanzen mischt, z. B. mit dem doppelten Gewichte sauren schwefelsauren Kalis. Das Akroleïn bildet sich dann nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} = \underset{\text{Akroleïn}}{C_3H_4O} + 2H_2O.$$

Akroleïn ist eine sehr heftig und unangenehm riechende, die Augen zu Tränen reizende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 52·4° C. siedet und an der Luft sehr leicht in ein amorphes Harz übergeht.

Eine mit Glycerin oder mit glycerinhaltiger Flüssigkeit befeuchtete Boraxperle färbt die Flamme grün.

Glycerin treibt Borsäure aus Boraxlösungen aus. Darauf gründet sich die folgende, zum Nachweise von Glycerin geeignete Reaktion. Sowohl die zu prüfende Flüssigkeit, als auch eine Boraxlösung werden mit einigen Tropfen Lackmustinktur blau gefärbt und miteinander vermischt. Bei Gegenwart von Glycerin tritt dabei durch die freigewordene Borsäure Rotfärbung ein. Beim Erwärmen wird die Flüssigkeit blau, beim Erkalten neuerdings rot.

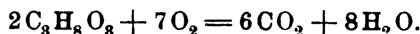
Versetzt man mit Schwefelsäure angesäuerte Glycerinlösungen mit Chamäleon, so wird dieses sehr langsam entfärbt. Auch in der Kochhitze wird das Glycerin nur schwer vollständig oxydiert. So wurden nach Versuchen von Lenz[1]) beim Kochen verdünnter, mit Schwefelsäure angesäuerter Glycerinlösungen mit einem Überschusse einer 1 prozentigen Permanganatlösung nur 24% jener Permanganatmenge reduziert, die zur vollständigen Oxydation nötig gewesen wäre. Nur bei einem Überschuß von starker Chamäleonlösung ist die Oxydation vollständig.

Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung erhielten Campani und Bizzari Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und geringe Mengen Tartronsäure; verfährt man aber genau nach der Vorschrift von Benedikt und Zsigmondy (s. Glycerinbestimmung), so zerfällt das Glycerin glatt in Oxalsäure und Kohlensäure nach der Gleichung:



$$C_3H_8O_3 + 2K_2Mn_2O_8 = K_2C_2O_4 + K_2CO_3 + 4MnO_2 + 4H_2O.$$

Kaliumbichromat und Schwefelsäure verbrennen Glycerin vollständig zu Kohlensäure und Wasser:



$$2C_3H_8O_3 + 7O_2 = 6CO_2 + 8H_2O.$$

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 24. 34.

Kupferoxyd wird von Glycerin nicht gelöst. Mit genügenden Mengen Glycerin versetzte Kupfersalzlösungen geben mit Kalilauge eine dunkelblaue Färbung, aber keinen Niederschlag.

Auf Fehlingsche Lösung übt das Glycerin nur dann eine schwache Reduktionswirkung aus, wenn es mit nur wenig Wasser verdünnt ist. Kocht man solche Glycerinlösungen 10 Minuten mit Fehlingscher Lösung und läßt dann 24—48 Stunden stehen, so erhält man einen roten oder gelben Niederschlag. Bei einer Verdünnung mit dem zehnfachen Wasservolumen tritt die Reaktion nicht mehr auf.

Erwärmt man Glycerin mit Silberlösung im kochenden Wasserbade und setzt einige Tropfen Ammoniak hinzu, so wird Silber ausgeschieden. Versetzt man zuerst mit überschüssigem Ammoniak und erwärmt dann, so findet keine Reduktion statt, nach Zusatz von Kali oder Natron scheidet sich jedoch sofort Silber aus. Eine mit Ätznatron versetzte, alkalische Glycerinlösung reduziert ferner nach F. Bullnheimer[1]) Gold-, Quecksilber-, Rhodium-, Palladium- und Platinlösungen unter Metallabscheidung. Bei den Lösungen anderer Metallsalze tritt entweder Reduktion zu einer niedrigeren Oxydationsstufe oder überhaupt keine Reduktion ein.

Beim Erhitzen von Glycerin mit festem Kali bildet sich erst Akrylsäure (Redtenbacher) und zuletzt Ameisen- und Essigsäure (Dumas, Stas), sowie Milchsäure. Wird Glycerin mit Zinkstaub erhitzt, so entstehen Akroleïn, Allylalkohol, Propylen, ein Alkohol $C_6H_{10}O$ und eine Verbindung $C_{12}H_{20}O_2$ (Westphal).

Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure liefert Glycerin Isopropyljodid neben Allyljodid und Propylen. Versuche, die Bildung von Propylen ganz zu meiden, was die quantitative Bestimmung mit Hilfe des Methoxylbestimmungsapparates von Benedikt und Grüßner[2]) ermöglichen würde, haben bisher zu keinem Resultate geführt.

Wird Chlor in wäßrige Glycerinlösung geleitet, so bildet sich Glycerinsäure und ein in Äther lösliches, chlorhaltiges Produkt. Beim Erhitzen von Glycerin mit Schwefel auf 300° C. entstehen Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Äthylen, Allylmerkaptan und Diallylhexasulfid (Keutgen).

Beim Erhitzen von Glycerin mit Phenolen und Vitriolöl auf 120° C. resultieren Farbstoffe (Glycereïne). Die beiden folgenden schönen Reaktionen wurden von Reichl angegeben:

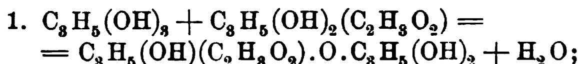
---

[1]) Forschungsber. üb. Lebensm. und ihre Bez. z. Hyg. etc. 1897. 12 u 31.
[2]) Chem.-Ztg. 13. 872.

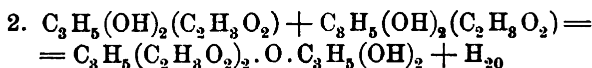
1. In einer Eprouvette werden 2 Tropfen Glycerin, 2 Tropfen geschmolzenes Phenol und ebensoviel Schwefelsäure sehr vorsichtig etwas über 120° C. erhitzt, wobei sich in der harzartigen Schmelze bald eine braune, feste Masse bildet, die sich nach dem Abkühlen mit prachtvoll karmoisinroter Farbe in Ammoniak löst. Die Reaktion gelingt nicht, wenn Substanzen vorhanden sind, die mit Schwefelsäure kohlige Produkte geben, weil sich diese in Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe lösen, welche die Reaktion verdeckt.

2. Kocht man eine kleine Menge der auf Glycerin zu prüfenden Substanz mit wenig Pyrogallol und mehreren Tropfen einer mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit bei Gegenwart von Glycerin deutlich rot, nach Zusatz von Zinnchlorid violettrot. Kohlehydrate und einige Alkohole geben ähnliche Färbungen, die Möglichkeit ihrer Anwesenheit muß also ausgeschlossen sein.

Beim Erhitzen von Glycerin mit Eisessig[1]) bilden sich entsprechend den Versuchsbedingungen Mono-, Di- und Triacetin. Außerdem bleibt auch etwas Glycerin unverändert, und es treten Produkte, welche durch Nebenkondensationen der gebildeten Acetine mit Glycerin entstehen, auf, wie Monoacetyldiglycerin, Diacetyldiglycid und Triacetyldiglycerin, entsprechend den Gleichungen:

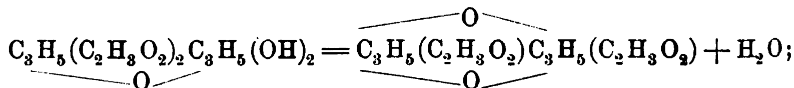


1. $C_3H_5(OH)_3 + C_3H_5(OH)_2(C_2H_3O_2) =$
$= C_3H_5(OH)(C_2H_3O_2).O.C_3H_5(OH)_2 + H_2O;$

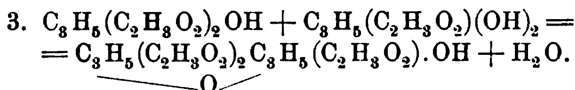


2. $C_3H_5(OH)_2(C_2H_3O_2) + C_3H_5(OH)_2(C_2H_3O_2) =$
$= C_3H_5(C_2H_3O_2)_2.O.C_3H_5(OH)_2 + H_2O$

und



$C_3H_5(C_2H_3O_2)_2C_3H_5(OH)_2 = C_3H_5(C_2H_3O_2)C_3H_5(C_2H_3O_2) + H_2O;$ (mit O-Brücken)



3. $C_3H_5(C_2H_3O_2)_2OH + C_3H_5(C_2H_3O_2)(OH)_2 =$
$= C_3H_5(C_2H_3O_2)_2C_3H_5(C_2H_3O_2).OH + H_2O.$ (mit O-Brücke)

Beim Kochen von Glycerin mit Essigsäureanhydrid wird Triacetin $C_3H_5(OC_2H_3O)_3$ erhalten. Beim Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid geht Glycerin in ein Gemenge seines Di- und Tribenzoates über.

Isoglycerin. Wanklyn und Fox[2]) meinen gefunden zu haben, daß in den Fetten nicht ausschließlich Glyceride, sondern auch „Isoglyceride“ vorkommen. Dem „Isoglycerin“ legen sie

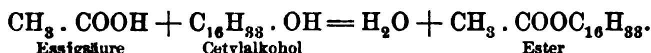
[1]) Journ. f. prakt. Chem. 55. 1897. 417.
[2]) Chemical News 48. 49.

die Formel der Orthopropionsäure $C_2H_5.C(OH)_3$ bei. Dasselbe könne nicht im freien Zustande bestehen, sondern zerfalle in Propionsäure $C_2H_5.COOH$ und Wasser. Diese Hypothese ist so widersinnig, daß sie wohl keiner besonderen Widerlegung bedarf.

2. Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O$.

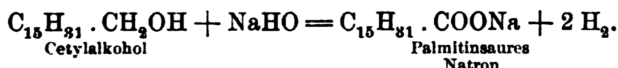
Die aus den Wachsarten oder wachsartigen Bestandteilen einiger Fette darstellbaren, einatomigen Alkohole wie Cetyl-, Ceryl- und Myricylalkokol sind sämtlich feste, weiße, kristallisierbare Substanzen, welche unzersetzt schmelzen. Verdünnten Basen und Säuren gegenüber verhalten sie sich indifferent. Kocht man sie mit alkoholischer Kalilauge und verdünnt die Lösung mit Wasser, so scheiden sie sich unverändert wieder aus, sie sind somit nicht verseifbar.

Beim Erhitzen der Alkohole mit organischen Säuren, deren Chloriden oder Anhydriden bilden sich unter Wasseraustritt zusammengesetzte Äther (Ester), so gibt z. B. der Cetylalkohol beim Erhitzen mit Essigsäure und Schwefelsäure den Essigsäurecetylester nach der Gleichung:



$$CH_3.COOH + C_{16}H_{33}.OH = H_2O + CH_3.COOC_{16}H_{33}.$$

Ein charakteristisches und zu ihrer Erkennung wohl geeignetes Verhalten zeigen diese Alkohole gegen Natronkalk, indem sie damit beim Erhitzen Wasserstoff entwickeln und die ihnen entsprechende Säure liefern, so z. B. der Cetylalkohol:



$$C_{15}H_{31}.CH_2OH + NaHO = C_{15}H_{31}.COONa + 2H_2.$$

Die Reaktion verläuft quantitativ und eignet sich nach C. Hell[1]) sehr gut zur Molekulargewichtsbestimmung von Fettalkoholen. Man erreicht denselben Zweck jedoch einfacher durch Bestimmung der Acetylzahl nach Benedikt und Ulzer. (Vergl. Kap. VIII: Untersuchung der unverseifbaren Bestandteile, B.)

Pisangcerylalkohol $[C_{13}H_{28}O]$.

Er wurde von M. Greshoff und J. Sack[2]) im Pisangwachs gefunden. Er schmilzt bei 78° C. Bei der trockenen Destillation soll sich ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{34}$ und eine von der Cerotin-

---

[1]) Liebigs Annalen 223. 269.

[2]) Rec. trav. chim. des Pays Bas et de la Belge 1901. 20. 65.

säure verschiedene Säure $C_{27}H_{54}O_2$ vom Schmelzpunkt 58° C. bilden. Diese Angaben bedürfen wohl noch der Bestätigung.

Cetylalkohol [$C_{16}H_{34}O$].

Diese auch Äthal genannte Verbindung kommt an Palmitinsäure gebunden im Walrat vor (Chevreul). Zur Darstellung werden 100 g Walrat mit 20 g Ätzkali und 50 ccm Alkohol 48 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und in Chlorcalciumlösung gegossen. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird bei 50° C. getrocknet, und der rohe Cetylalkohol mit warmem Alkohol extrahiert. Der Rückstand der alkoholischen Auszüge wird in Äther gelöst und mit Tierkohle entfärbt (Berthelot). Er ist eine weiße, kristallinische Masse ohne Geschmack und Geruch, die bei 50° C. schmilzt und bei 344° C. siedet. Das spez. Gewicht ist bei 49·5° C. 0·8176, bei 60° C. 0·8105 und bei 98·7° C. 0·7837, bezogen auf Wasser von 4° C. Der Cetylalkohol ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Äther und Benzol. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Eisessiglösung liefert er Palmitinsäure, ungelöst wird er von dem genannten Gemisch kaum angegriffen.

Mit Chlor behandelt entsteht Cetylchloral $C_{16}H_{20}Cl_{12}O$.

Der Cetylessigsäureester kristallisiert in Nadeln, schmilzt bei 22°—23° C., siedet unter einem Drucke von 15 mm bei 200° C. und ist in Alkohol schwer löslich, der Cetylbenzoësäureester schmilzt bei 30° C. und ist in Alkohol schwer, in Äther leicht löslich.

Oktadekylalkohol [$C_{18}H_{38}O$].

Dieser Alkohol findet sich an Säuren gebunden im Walrat. Er kann gewonnen werden, wenn man den aus Walrat hergestellten, rohen Oktadekylalkohol enthaltenden Cetylalkohol in das Gemenge der Essigester überführt und diese durch fraktionierte Destillation im Vakuum trennt. Er kristallisiert in großen, silberglänzenden, bei 59° C. schmelzenden Blättern, welche bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig sind.

Carnaubylalkohol [$C_{24}H_{50}O$].

Dieser von Darmstädter und Lifschütz[1]) im Wollfett gefundene Alkohol schmilzt bei 68°—69° C. und erstarrt bei 65° bis 67° C. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat in Eisessiglösung liefert er Carnaubasäure.

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1896. 2890.

Cerylalkohol [$C_{26}H_{54}O$].

Cerylalkohol kommt als Ester der Cerotinsäure im chinesischen Wachs und als Palmitat im Opiumwachs vor, er bildet ferner im freien Zustande einen Bestandteil des Wollfettes und des Bienenwachses und findet sich im Carnaubawachs und Schellackwachs.

Cerylalkohol kristallisiert aus Alkohol in Nadeln, welche bei 79° C. schmelzen und zu einer wachsähnlichen Masse erstarren. Er ist nicht unzersetzt destillierbar und gibt beim Erhitzen mit Natronkalk Cerotinsäure.

Cerylessigsäureester schmilzt bei 63·5° C.[1]

Myricylalkohol (Melissylalkohol) [$C_{30}H_{62}O$].

Der Myricylalkohol bildet als Palmitat den Hauptbestandteil des Bienenwachses und kommt ferner im Carnaubawachs und Schellackwachs vor. Er bildet kleine, seidenglänzende, bei 85° C. (nach Gascard bei 88° C.) schmelzende Nadeln, welche sich bei der Destillation zum Teil zersetzen. In kaltem Alkohol ist der Myricylalkohol fast unlöslich, er ist jedoch leicht löslich in der Wärme. Mit Natronkalk erhitzt gibt er Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$.

Schwalb[2]) gibt dem Alkohol aus Bienenwachs, Gascard auch dem Alkohol aus Carnaubawachs die Formel $C_{31}H_{64}O$.

3. Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Von Alkoholen dieser Reihe glaubten Darmstädter und Lifschütz[3]) einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ und einen solchen $C_{11}H_{22}O$ aus dem Wollfett isoliert zu haben, doch stellte sich später heraus, daß diese Alkohole im Wollfette nicht vorkommen. Marchetti[4]) hat aus Wollfett den Lanolinalkohol $C_{12}H_{24}O$ dargestellt. Der letztgenannte Alkohol schmilzt bei 102°—104° C., löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, und ist unlöslich in Äther. Der Benzoylester schmilzt bei 65°—66° C. Bei Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung liefert der Lanolinalkohol Lanolinsäure $C_{12}H_{22}O_3$.

---

[1]) R. Henriques, Z. f. ang. Chem. 1897. 366 u. 398.
[2]) Liebigs Annalen 235. 126.
[3]) Berl. Ber. 1896. 19.
[4]) Gazz. chim. ital. 1895. 25. I. 22.

4. Alkohole $C_nH_{2n-6}O$.

Von diesen Alkoholen wurde nur der Ficocerylalkohol $C_{17}H_{28}O$ von M. Greshoff und J. Sack[1]) aus dem Godangwachs von Ficus cerifiua dargestellt. Er schmilzt bei 198° C.

5. Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

In diese Reihe wäre ein von Stürcke[2]) im Carnaubawachs gefundener Alkohol von der Formel $C_{25}H_{52}O$, welcher bei 103·5° C. schmilzt, und der als Ester der Coccerinsäure im Cochenillewachs vorkommende, bei 101—104° C. schmelzende Coccerylalkohol von der Formel $C_{30}H_{62}O_2$ zu zählen.

6. Alkohole der aromatischen Reihe.

Cholesterin [$C_{26}H_{44}O$].

Cholesterin kommt neben Isocholesterin reichlich im Wollschweißfett vor, findet sich ferner im Eieröl, in den Lebertranen und in kleiner Menge auch in anderen tierischen Fetten.

Die Molekularformel der Cholesterine ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt. Reinitzer[3]) ist der Ansicht, daß drei homologe Cholesterine existieren, denen die Formeln $C_{25}H_{42}O$, $C_{26}H_{44}O$ und $C_{27}H_{46}O$ zukommen. Cholesterin aus Gallensteinen ist nach Reinitzer $C_{27}H_{46}O$.

Mauthner und Suida[4]) geben dem Cholesterin die wasserstoffärmere Formel $C_{27}H_{44}O$, und Walitzki legt demselben die Formel $C_{27}H_{46}O$ bei.

Cholesterin kristallisiert aus Chloroform in wasserfreien Nadeln von 1·067 spez. Gewicht, welche bei 147° C. schmelzen. Aus heißem Alkohol scheidet es sich in Blättchen mit 1 Molekül Kristallwasser ab, welches schon beim Stehen über Schwefelsäure, rascher beim Trocknen bei 100° C. abgegeben wird. Es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem, verdünntem Alkohol. Es löst sich in 9 Teilen kochenden Alkohols vom spezifischen Gewichte 0·84 und in 5·55 Teilen vom spezifischen Gewichte 0·82. Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroleum nehmen es leicht

---

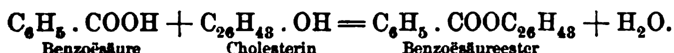
[1]) Rec. trav. chim. des Pays Bas et de la Belge 1901. 20. 65.
[2]) Liebigs Annalen, 223. 283.
[3]) Monatshefte für Chemie IX. 421.
[4]) ibid. XV. 365.

auf. Seine Lösungen drehen die Polarisationsebene nach links. Bei vorsichtigem Erhitzen ist es unzersetzt flüchtig, doch destilliert man es besser unter vermindertem Druck.

Läßt man zu einer Lösung von wasserfreiem Cholesterin in Schwefelkohlenstoff mit demselben Lösungsmittel verdünntes Brom tropfen, so entsteht ein Additionsprodukt, Cholesterindibromid $C_{26}H_{44}O \,.\, Br_2$. Lewkowitsch[1]) fand die nach v. Hübl bestimmte Jodzahl des Cholesterins im Mittel zu 67·7, also fast genau den von der Theorie erforderten Wert, welcher für die Formel $C_{26}H_{44}O$ 68·3, für die Formel $C_{27}H_{44}O$ 66·2 beträgt.

Essigsäurecholesterinester (Cholesterinacetat) $C_{26}H_{43}O.C_2H_3O$ bildet sich beim Erhitzen von Cholesterin mit Eisessig oder besser mit Essigsäureanhydrid. Er bildet monokline, bei 114·5° C. schmelzende Kristalle.

Erhitzt man Cholesterin durch 30 Stunden im zugeschmolzenen Rohr mit Benzoësäureanhydrid auf 200° C., so gibt es Benzoësäure-Cholesterinester nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5\,.\,COOH} + \underset{\text{Cholesterin}}{C_{26}H_{43}\,.\,OH} = \underset{\text{Benzoësäureester}}{C_6H_5\,.\,COOC_{26}H_{43}} + H_2O.$$

Diese Verbindung ist in kochendem Alkohol nahezu unlöslich und kristallisiert aus Äther in rechtwinkligen Tafeln, die bei 150° bis 151° C. schmelzen.

Reaktionen des Cholesterins. Schulze[2]) führt folgende Reaktionen des Cholesterins an:

1. Dampft man eine Spur Cholesterin mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure auf einem Tiegeldeckel vorsichtig zur Trockene ab, so erhält man einen gelben Fleck, welcher beim Übergießen mit Ammoniak eine gelbrote Färbung annimmt.

2. Eine Probe Cholesterin wird auf einem Tiegeldeckel mit einem Tropfen eines Gemisches von 3 Volumteilen konzentrierter Salzsäure und 1 Volumteil Eisenchloridlösung zusammengerieben und vorsichtig zur Trockene verdampft. Die ungelöst gebliebenen Partikelchen nehmen eine violettrote, dann ins Bläuliche sich ziehende Färbung an.

3. Eine sehr empfindliche und charakteristische Reaktion hat Hager angegeben, dieselbe wird von Salkowski[3]) in folgender Weise ausgeführt:

---

1) Berl. Ber. 25. 65.
2) Journ. f. prakt. Chem. 115. 164.
3) Zeitschr. f. analyt. Chemie 11. 44 und 26. 568.

Man löst einige Centigramme des Cholesterins in Chloroform, fügt etwa das gleiche Volumen konzentrierter Schwefelsäure hinzu und schüttelt durch.

Die Chloroformlösung färbt sich schnell blutrot, dann schön kirschrot bis purpurn, und diese Farbe hält sich tagelang unverändert. Die unter dem Chloroform stehende Schwefelsäure zeigt eine starke, grüne Fluoreszenz. Gießt man einige Tropfen der roten Chloroformlösung in eine Schale, so färbt sie sich sehr schnell blau, dann grün, endlich gelb. Verdünnt man die purpurfarbige Chloroformlösung, die über der Schwefelsäure steht, mit Chloroform, so wird sie fast farblos oder intensiv blau, nimmt aber beim Schütteln mit der darunter stehenden Schwefelsäure ihre frühere Färbung wieder an. Diese Erscheinung beruht auf einem geringen Wassergehalt des Chloroforms.

Tritt beim Vermischen der Lösung eines aus Fett bereiteten Cholesterins in Chloroform mit Schwefelsäure anfänglich Blaufärbung ein, so rührt dies nicht vom Cholesterin, sondern von Farbstoffen aus der Reihe der Lipochrome her, wie solche im Lebertran, Eidotterfett, Palmöl und im geringeren Grade in der Kuhbutter nachgewiesen worden sind. Doch macht diese Blaufärbung bald der Rotfärbung Platz.

4. Wenn man zu einer Lösung von Cholesterin in Eisessig überschüssiges Acetylchlorid und ein Stückchen wasserfreies Zinkchlorid zusetzt und dann erwärmt, so erhält man eine eosinähnliche Färbung, die nach fünf Minuten langem Kochen ihr Maximum erreicht und deren Intensität von der Menge des Cholesterins abhängt. Diese Reaktion ist äußerst empfindlich und gelingt noch bei einer Verdünnung von 1:80000. Zugleich mit der Färbung läßt sich eine grünlich gelbe Fluoreszenz beobachten[1]) (Tschugajeff).

Cholesterin gibt ferner die sogenannte Cholestolreaktion Liebermanns.[2]) Man löst die Substanz in so viel Essigsäureanhydrid, daß sie auch in der Kälte gelöst bleibt, und setzt unter Abkühlen tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Zuerst wird die Lösung rosenrot, dann aber und zwar namentlich auf Zusatz einer neuen kleinen Menge Schwefelsäure blau. Burchard führt die Probe in der Weise aus, daß er die Substanz erst in 2 ccm Chloroform löst, dann 20 Tropfen Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen Schwefelsäure hinzufügt.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1900. 542.
[2]) Berl. Ber. 18. 1804.

Nagelvoort[1]) erhielt aus einer Lebertransorte nadelförmig zugespitzte Kristalle, welche mit ziemlich langen, schmalen und abgestumpften vermischt waren. Sie hatten das Aussehen von Phytosterin, färbten sich aber mit konzentrierter Schwefelsäure wie Cholesterin rötlichbraun, nach Wasserzusatz schmutzig grün.

Es muß darauf Rücksicht genommen werden, daß viele Substanzen bei manchen Cholesterinreaktionen ähnliche, wenn auch häufig anders nüancierte Farbenreaktionen wie das Cholesterin geben. Dies gilt namentlich von einigen Harzen (bes. Kolophonium) und Terpentinöl.

Isocholesterin [$C_{26}H_{44}O$].

Diese dem Cholesterin isomere, gleichfalls im Wollfett vorkommende Verbindung ist demselben in vieler Hinsicht sehr ähnlich. Sie kristallisiert aus Äther in feinen, bei 137°—138° C. schmelzenden Nadeln und ist schwer löslich in kaltem und leicht löslich in siedendem Alkohol, aus welchem sie sich beim Erkalten gallertartig abscheidet. In Äther und Eisessig ist sie leicht löslich, ihre Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts.

Benzoësäure-Isocholesterinäther bildet feine Nadeln, welche bei 190°—191° C. schmelzen und sich in kochendem Alkohol sehr schwer lösen.

Bei der Reaktion mit Salpetersäure und Ammoniak verhält sich das Isocholesterin wie Cholesterin, gibt aber mit konzentrierter Schwefelsäure und Chloroform keine Reaktion. Bei der Liebermannschen Reaktion bringt der erste Tropfen Schwefelsäure eine gelbe, dann rötlichgelb werdende Färbung hervor, gleichzeitig wird die Flüssigkeit grün fluoreszierend. In Mischungen von Cholesterin und Isocholesterin scheint die durch letzteres hervorgerufene Färbung vorzuwiegen und die blaue durch Cholesterin hervorgerufene Färbung zu verdecken (Lewkowitsch).

Phytosterin [$C_{26}H_{44}O$].

Phytosterin, das Cholesterin der Pflanzen, in kleiner Menge in den meisten Samenölen vorkommend, ist dem Cholesterin ähnlich. Zur Unterscheidung von den beiden Cholesterinen dienen Schmelzpunkt und Kristallform (Salkowski). Die heiß gesättigte alkoholische Lösung des Cholesterins erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Kristallblättchen, welche unter dem Mikroskope als äußerst dünne, rhombische Tafeln erscheinen, welche

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 1889. 327.

häufig einspringende Winkel aufweisen. Das Phytosterin kristallisiert in büschelförmig gruppierten, soliden, zuweilen breiten Nadeln. Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigt es sternförmig oder in Bündeln angeordnete, lange, ziemlich solide Nadeln. Es schmilzt bei 132°—134° C., Cholesterin bei 146°—147·5° C. Seine Lösungen drehen die Polarisationsebene links.

Phytosterin gibt in Chloroformlösung die gleiche Reaktion mit Schwefelsäure wie Cholesterin, doch zeigt die Färbung nach mehrtägigem Stehen insoferne einen geringen Unterschied, als sie beim Phytosterin mehr blaurot, beim Cholesterin mehr kirschrot ist.

II.

Physikalische und chemische Eigenschaften der Fette und Wachsarten.

1. Fette.

Gehalt der Fette an fremden Substanzen und freien Fettsäuren.

Die natürlichen Fette und Wachsarten lassen sich durch Waschen mit Wasser (die festen in geschmolzenem Zustande), Trocknen und Filtrieren von den festen, nicht schmelzbaren Verunreinigungen befreien, welche ihnen entweder von ihrer Darstellung her noch anhaften, wie Gewebsteile pflanzlichen oder tierischen Ursprunges, oder als zufällige oder absichtliche Beimengungen in sie hineingeraten sind.

So gereinigte Fette enthalten dann außer den Triglyceriden, welche ihre Hauptmasse ausmachen, meist noch geringe Mengen von Farbstoffen, welche die oft recht charakteristischen Farbenreaktionen einzelner Fette hervorrufen, ferner nach einer Angabe von Yssel de Schepper und Geitel[1]) 1—1·5 % Eiweißkörper (in den Fetten tierischen Ursprunges) oder Cellulose (in den Pflanzenfetten). Die letztgenannten Bestandteile scheiden sich erst bei der Zersetzung der aus den Fetten dargestellten Seifen mit Säuren meist in Form eines grauen, geringen Niederschlages, welcher gewöhnlich auf der Oberfläche der wäßrigen Schichten schwimmt, ab.

Nach Allen und Thomson[2]) haben ferner alle Fette einen kleinen Gehalt an nicht verseifbaren, in Petroleumäther löslichen Sub-

---

[1]) Dinglers Journal 245. 295.
[2]) Chem. News 43. 267.

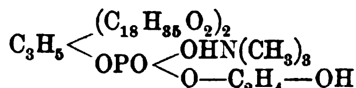
stanzen, aller Wahrscheinlichkeit nach entweder Kohlenwasserstoffe oder höhere Fettalkohole, die letzteren vielleicht durch Verseifung geringerer Anteile in den Fetten enthaltener Wachsarten gebildet. Bei vielen Fetten besteht die unverseifbare Substanz aus Cholesterin, Phytosterin oder Isocholesterin.

Allen und Thomson haben folgende Fette auf ihren Gehalt an Unverseifbarem untersucht:

	Unverseifbare Substanz
Olivenöl	0·75 %
Rüböl (deutsches)	1·00 „
Cottonöl	1·64 „
Schweinefett	0·23 „
Lebertran	0·46 und 1·32 „
Japanwachs	1·14 „

Fahrion[1]) hat in einer größeren Anzahl von Tranen den Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen unter 2 % gefunden. Öfters steigt der Gehalt an diesen Bestandteilen nach seinen Angaben bis auf 3 %, selten auf 5 % oder sogar noch etwas darüber.

Die Fette von Leguminosen und Gramineen und einige tierische Fette enthalten ferner nach Töpler nicht unbeträchtliche Mengen des bei der Verseifung in Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure und Cholin zerfallenden Lecithins, welchem Hoppe-Seyler die folgende Formel zuschreibt:



$$C_3H_5<^{(C_{18}H_{35}O_2)_2}_{OPO<^{OHN(CH_3)_3}_{O-C_2H_4-OH}}$$

Töpler fand z. B. in Erbsenfett 1·17 % Phosphor, entsprechend 30·4 (?) % Lecithin, in Weizenfett 0·25 % Phosphor oder 6·5 % Lecithin. Nach Schulze und Frankfurt[2]) wird der Lecithingehalt einer Substanz gefunden, wenn man das Gewicht des dem Phosphor entsprechenden Magnesiumpyrophosphates mit 7·27 multipliziert.

Frische animalische Fette enthalten nur äußerst kleine Mengen von freien Fettsäuren. Nach Fr. Hofmann[3]) vermehrt sich aber dieser Gehalt an freien Fettsäuren beim Erwärmen auf 100° C. merklich. E. Dieterich[4]) hat bei Schweinefett und Talgproben beobachtet, daß die Abspaltung der freien Fettsäuren bei den nicht ausgeschmolzenen Fetten weitaus rascher erfolgt, als bei den ausgeschmolzenen. Die sehr interessanten Ergebnisse

[1]) Chem.-Ztg. 1899. 161.
[2]) Landw. Versuchsstation 1893. 43. 307.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 24. 512.
[4]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 168, 181 u. 201.

der diesbezüglichen Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Versuche:	Schweinefett aus Schmer bezw. roher Schmer	Schweinefett aus Speck bezw. roher Speck	Ausgeschmolzener und roher Rindstalg	Ausgeschmolzener und roher Hammeltalg
	Säurezahlen			
1) Versuche mit dem frisch ausgeschmolzenen Fett:				
a) frisch ausgeschmolzen und sofort untersucht	0·50	0·50	0·95	1·0
b) vier Wochen einer Temperatur von 30°—35° C. ausgesetzt und dann untersucht	0·50	0·62	1·09	1·09
c) acht Wochen ebenso behandelt und untersucht	0·55	0·68	1·09	1·09
Das frisch geschmolzene Fett schaumig gerührt, so daß es lufthaltig war und dann				
a) vier Wochen einer Temperatur von 30°—35° C. ausgesetzt und dann untersucht.	0·50	0·53	1·04	1·06
b) acht Wochen ebenso behandelt und untersucht	0·55	0·68	1·09	1·09
Dasselbe frisch ausgeschmolzene Fett mit 10 Prozenten Wasser gemischt und				
a) vier Wochen einer Temperatur von 30°—35° C. ausgesetzt und dann untersucht.	0·62	0·92	0·95	1·06
b) acht Wochen ebenso behandelt und untersucht	1·09	2·6	2·19	4·23
2) Versuche mit Rohfett. Das Rohfett wurde auf der Fleischhackmaschine zu Brei gemahlen, in diesem Zustande der höheren Temperatur ausgesetzt, dann erst ausgeschmolzen und untersucht:				
a) vier Wochen einer Temperatur von 30°—35° C. ausgesetzt, ausgeschmolzen und untersucht .	10·92	57·78	59·58	2·74
b) acht Wochen ebenso behandelt und untersucht	16·94	79·69	69·39	5·46

Außer der früher erwähnten Tatsache, daß die Säurebildung weitaus rascher in unausgeschmolzenen Fetten erfolgt, als in ausgeschmolzenen, läßt sich aus der Tabelle noch entnehmen, daß die Gegenwart von Wasser die Säurebildung gleichfalls befördert. Aus den Versuchen von E. Dieterich hat sich außerdem ergeben, daß Sonnenlicht die Fettsäurebildung begünstigt, während die Gegenwart von Kochsalz sie verzögert. Gepökeltes und geräuchertes Fett hat sich weitaus haltbarer gezeigt als nicht gepökeltes und nicht geräuchertes Fett. Die Annahme, daß die Säurebildung in den frischen Rohfetten vor dem Ausschmelzen auf die Einwirkung vorhandener, besonderer Fermente zurückgeführt werden könne, konnte von E. Dieterich nicht bestätigt werden.

Für einen Medizinaltran (Dorschlebertran) fand Fahrion[1]) einmal die Säurezahl 18, mindere Lebertrane besitzen Säurezahlen von 30·9—139·9 (?), bei einem Heringstrane konstatierte derselbe Autor die Säurezahl 44·6 und bei einem Walfischtran letzter Qualität eine Säurezahl 51·4.

Reine Pflanzenfette besitzen in frischem Zustande gleichfalls meist einen ziemlich geringen Gehalt an freien Fettsäuren. Beim Aufbewahren derselben steigert sich aber derselbe oft sehr rasch und bedeutend.

Verhältnismäßig gut haltbar sind im allgemeinen reine Leinöle, Sesamöle, Arachisöle, Rüb-, Cotton- und Ricinusöle. Weniger gut hält sich Olivenöl. Bei unreinen Ölen (Ölen zweiter Pressung oder Extraktionsölen aus Preßrückständen) erfolgt die Abscheidung freier Säure viel rascher als bei reinen Ölen. Bei reinem Leinöl fand Nördlinger[2]) den auf Ölsäure berechneten Fettsäuregehalt zu 0·41 %, bei reinem Sesamöle zu 0·85 %, bei ebensolchem Rüböle zu 0·53 %. Bei minderen und älteren Olivenölproben steigt der Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet nicht selten bis auf 25 % (Nördlinger, Ulzer u. a.).

Von festen Pflanzenfetten sei erwähnt, daß bestens gereinigtes Kokosnußöl nur äußerst minimale Mengen freier Fettsäuren enthält und sehr haltbar ist. Für Handelsproben von Kakaobutter fand Dieterich den auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren meist zwischen 0·5 und 1·15 % liegend. Palmöl neigt besonders stark zur Abscheidung freier Fettsäure; Proben mit bis zu 70 % solcher sind nicht allzuselten.

Die Spaltung von Fetten durch strömenden, überhitzten

---

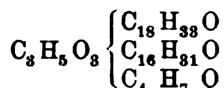
[1]) Chem.-Ztg. 1899. 161.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889. 183.

Wasserdampf und durch Behandlung im Autoklaven hat Klimont[1]) studiert. Insbesondere Olivenöl zeigte bei relativ geringem Drucke eine verhältnismäßig bedeutende Zersetzlichkeit.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften der reinen Glyceride.

Die Gesamtmenge der in einem Fett enthaltenen Triglyceride, also der normalen Glycerinfettsäureester wird als Neutralfett bezeichnet. Die nicht gesättigten Ester des Glycerins, die sogenannten Mono- und Diglyceride scheinen in frischen Fetten nicht vorzukommen. Die Vermutung Allens, daß Japanwachs Dipalmitin enthalte, hat sich als irrig erwiesen. Dagegen haben Reimer und Will gefunden, daß das Stearin aus älterem Rüböl Dierucin sei.

Viele Fette sind als Gemische der Triglyceride der einzelnen Fettsäuren, also von Tristearin, Tripalmitin, Trioleïn etc. anzusehen sein. Dafür spricht der Umstand, daß die flüssigen Fette beim Stehen oft Tristearin, Tripalmitin etc. entweder im reinen Zustande oder gemischt abscheiden. Doch gibt es auch Fette, in welchen sich gemischte Ester des Glycerins vorfinden, wie dies Bell beispielsweise für die Butter wahrscheinlich gemacht hat, in welcher er ein Oleopalmitobutyrat von der Zusammensetzung



$$C_3H_5O_3\begin{cases}C_{18}H_{33}O\\C_{16}H_{31}O\\C_4H_7O\end{cases}$$

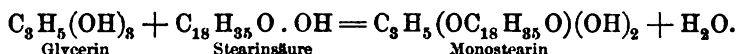
annimmt (vergl. Butter). In letzter Zeit hat ferner R. Heise[2]) gezeigt, daß das Mkanifett des ostafrikanischen Talgbaumes Stearodendron Stuhlmanni und die Kokumbutter von Garcinia indica zum größten Teile aus Oleodistearin bestehen, und Henriques und Künne,[3]) welche sich gleichfalls eingehend mit der Untersuchung des Mkanifettes beschäftigt haben, haben die Heiseschen Forschungsergebnisse in allen wesentlichen Teilen bestätigt. Klimont[4]) hat ferner konstatiert, daß die Kakaobutter ein Palmitinstearinsäuretriglycerid, ein Palmitinsäureölsäurestearinsäureglycerid und ein drittes gemischtes Glycerid enthält.

Die Mono- und Diglyceride lassen sich, ebenso wie die Triglyceride, synthetisch durch Erhitzen der betreffenden Fettsäuren mit Glycerin darstellen.

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1901. 1269.
[2]) Arb. aus d. Kais. Gesundheitsamt 1896. 540 u. 1897. 302.
[3]) R. Henriques u. H. Künne, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 45.
[4]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1901.

Erhitzt man z. B. gleiche Gewichtsteile Stearinsäure und Glycerin 26 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 200° C., so wird ein Teil des Röhreninhaltes nach folgender Gleichung in „Monostearin“ umgewandelt:



$$C_3H_5(OH)_3 + C_{18}H_{35}O.OH = C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)(OH)_2 + H_2O.$$

Um das Monostearin zu isolieren, hebt man die auf dem unveränderten Teile des Glycerins schwimmende Schicht ab, setzt etwas Äther, dann gelöschten Kalk hinzu, um den unverbunden gebliebenen Teil der Stearinsäure abzusättigen, erwärmt $^1/_4$ Stunde auf 100° C. und extrahiert schließlich mit siedendem Äther.

Das Monostearin kristallisiert in mikroskopischen Nadeln, welche bei 61° C. schmelzen.[1]

Distearin $C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_2OH$[2] wird durch Erhitzen äquivalenter Mengen Monostearin und Stearinsäure in einer Retorte auf 150°—180° C. und zuletzt auf 180°—200° C. (bis ein Molekül Wasser überdestilliert ist) erhalten. Das Reaktionsprodukt wird mit der 50—60fachen Menge absoluten Alkohols erhitzt und die Lösung erkalten gelassen. Der erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, abgepreßt, in warmem Ligroïn gelöst und durch Schütteln der Lösung mit Ätzkali die freie Stearinsäure entfernt. Das Ausgeschiedene wird wiederholt aus Ligroïn umkristallisiert. Es kristallisiert aus Alkohol in Nadelbüscheln, welche bei 76·5° C. schmelzen. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol und leicht in warmem Äther, Chloroform und Benzol.

Wenn man Distearin mit dem 15—20fachen Gewichte Stearinsäure einige Stunden auf 270° C. erhitzt, wird Tristearin erhalten:



$$C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_2OH + C_{18}H_{35}O.OH = C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3 + H_2O.$$

Triacetin (Acetin) $[C_3H_5(OC_2H_3O)_3]$.

Triacetin findet sich in kleiner Menge in einigen Fetten (Chevreul). Man erhält es durch Kochen von Glycerin mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem, essigsaurem Natron oder saurem schwefelsaurem Kali. Es bildet sich auch neben Diacetin und Monoacetin bei längerem Kochen von Glycerin mit Eisessig.[3] Es bildet eine bei 258°—259° C. unzersetzt siedende Flüssigkeit, welche bei 15° C. ein spez. Gewicht 1·1606 besitzt,[4] ist

---

[1]) Berthelot, Chim. org. synth. 2. 65.
[2]) Hundeshagen, Journ. f. prakt. Chem. [2] 28. 227.
[3]) Geitel, Journ. f. prakt. Chem. [2] 55. 420.
[4]) Bezogen auf Wasser von 15° C.

mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, jedoch nicht mischbar mit Ligroïn.

Tributyrin (Butyrin) [$C_3H_5(OC_4H_7O)_3$].

Tributyrin findet sich in der Kuhbutter und in anderen Fetten. Durch Erhitzen der normalen Buttersäure mit Glycerin dargestellt, bildet es eine butterartige Masse, welche bei 285° C. siedet.

Trilaurin [$C_3H_5(OC_{12}H_{23}O)_3$].

Es findet sich im Lorbeeröl und im Kokosfett, kristallisiert in bei 46·4° C. schmelzenden Nadeln und ist schwer löslich in kaltem Alkohol und leicht löslich in Äther.

Trimyristin [$C_3H_5(OC_{14}H_{27}O)_3$].

Dieses Glycerid bildet einen Bestandteil der Muskatbutter. Es kristallisiert aus Äther in bei 55° C. schmelzenden Blättchen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

Tripalmitin (Palmitin) [$C_3H_5(OC_{16}H_{31})O)_3$].

Palmitin findet sich im chinesischen Talg und im Palmöl. Aus dem letzteren wird es dargestellt durch Abpressen des festen Teiles von dem flüssigen und oftmaliges Umkristallisieren des ersteren aus Alkohol und zuletzt aus Äther.

Es besteht aus kleinen, perlmutterglänzenden Kristallen, die in kaltem Alkohol sehr schwer, etwas leichter in kochendem löslich sind und sich beim Erkalten in Flocken ausscheiden. In siedendem Äther ist es in allen Verhältnissen löslich. Sehr bemerkenswert ist sein Verhalten beim Erhitzen. Es schmilzt bei 65·1° C.; nach dem Schmelzen erstarrt, schmilzt es neuerdings bereits bei 45°—46° C., wird wieder fest und schmilzt dann bei 65·1° C.

Tristearin (Stearin) [$C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$].

Tristearin bildet einen Hauptbestandteil der meisten festen, tierischen Fette. Es wird nach Berthelot durch dreistündiges Erhitzen von Monostearin mit 15—20 Gewichtsteilen Stearinsäure auf 275° C. dargestellt und ist dem Tripalmitin sehr ähnlich; es besteht aus Kristallen, welche sich in kaltem Alkohol noch schwieriger lösen als die Palmitinkristalle und sich aus ihren Lösungen in kochendem Alkohol fast vollständig ausscheiden. Es schmilzt bei 71·6° C. und dann, aus dem Schmelzfluß erstarrt, schon bei

55° C.; hierauf wird es gleich wieder fest, um dann, wie ursprünglich, erst bei 71·6° C. wieder zu schmelzen.

Für geschmolzenes (nicht ganz reines) Stearin wurde bei 65·5° C. das spezifische Gewicht 0·9245 gefunden.

Tristearin ist im Vakuum unzersetzt flüchtig.

Trioleïn (Oleïn) $[C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3]$.

Es bildet einen Hauptbestandteil der meisten fetten Öle und kommt in geringerer Menge auch in einer großen Anzahl von festen Fetten vor. Es entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Ölsäure auf 240° C. (Berthelot).

Trioleïn ist eine in der Winterkälte erstarrende Flüssigkeit, von 0·90 spezifischem Gewicht bei 15° C. Im Vakuum ist es unzersetzt destillierbar. Es löst sich in absolutem Alkohol weit leichter auf, als Palmitin und Stearin, in verdünntem Weingeist ist es unlöslich.

Bei Behandlung von Trioleïn mit konzentrierter Schwefelsäure bildet sich nach Geitel die Verbindung

$$\left.\begin{array}{l} C_{15}H_{31}.CH_2.CHCO_2 \\ \qquad\qquad\qquad\ \ | \\ \qquad\qquad\qquad SO_4 \\ \qquad\qquad\qquad\ \ | \\ C_{15}H_{31}.CH_2.CHCO_2 \end{array}\right\} (C_3H_5)_2,$$

welche sehr unbeständig ist, sich nur in Äther und Ligroïn unzersetzt löst und beim Versetzen mit Wasser oder Alkohol bereits teilweise in Schwefelsäure und α-Oxystearinsäure zerfällt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entstehen hauptsächlich Schwefelsäure, α-Oxystearinsäure und deren Lakton.

Wie sich die Ölsäure durch die Einwirkung von salpetriger Säure in Elaïdinsäure verwandelt, so geht das Trioleïn unter denselben Umständen in eine isomere, feste Verbindung, das Trielaïdin, über.

Trielaïdin besteht aus Kristallwarzen, die nach Meyer bei 32° C., nach Duffy bei 38° C. schmelzen und sich in Alkohol fast gar nicht, in Äther leicht auflösen.

Triricinoleïn $[C_3H_5(OC_{18}H_{33}O_2)_3]$.

Dieses Glycerid kann durch Erhitzen von 200 g Ricinolsäure mit 42 g trockenem Glycerin auf 280°—300° C. unter Durchleiten von Kohlensäure erhalten werden.[1]) Es stellt ein farbloses, neu-

---

[1]) H. Meyer, Arch. f. Pharm. 1897. 184.

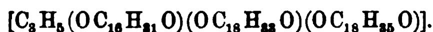
trales, abführend wirkendes Öl von der Dichte 0·959—0·984 bei 15° C. vor. Es ist mischbar mit absolutem Alkohol und Eisessig, und unlöslich in Petroläther und Ligroïn. Bemerkt muß werden, daß dieses synthetisch dargestellte Triricinoleïn mit salpetriger Säure kein festes Triricinelaïdin liefert, wie Ricinusöl, dessen Hauptbestandteil Triricinoleïn ist.



Oleodistearin $[C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)(OC_{18}H_{35}O)_2]$.[1])

Dieses gemischte Glycerid findet sich im Mkanifett aus den Samen von Stearodendron Stuhlmanni Eryl. und in der Kokumbutter (von Garcinia indica Choisy). Es wird durch Umkristallisieren dieser Fette erhalten. Die aus Alkohol und Eisessig umkristallisierte Verbindung schmilzt bei 45°—46° C., die geschmolzene und wieder erstarrte Verbindung bei 39°—40° C. (Henriques und Künne). Durch sehr rasches Erstarren der geschmolzenen Verbindung erhält man eine bei 27°—28° C. schmelzende, wenig beständige Modifikation (Heise). Durch die Einwirkung von salpetriger Säure wird es in Elaïdindistearin umgewandelt. Mit Chlorjod liefert es ein gesättigtes Additionsprodukt.

Palmitinsäureölsäurestearinsäuretriglycerid



$[C_3H_5(OC_{16}H_{31}O)(OC_{18}H_{33}O)(OC_{18}H_{35}O)]$.

Klimont[2]) hat aus der Kakaobutter dieses gemischte Triglycerid isoliert. Es kristallisiert aus Aceton in warzenförmigen Drusen vom Schmelzpunkt 31°—32° C. Die Verseifungszahl wurde zu 196·4, die Jodzahl zu 29·8 gefunden.

Eigenschaften der Fette und Öle.

Die in der Natur vorkommenden, säurefreien oder künstlich von Fettsäuren befreiten Gemische von Triglyceriden (Neutralfette) sind entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder doch unter 100° C. unzersetzt schmelzbar. In der Kälte werden die festen Fette härter, die meisten flüssigen Fette erstarren. Die flüssigen oder geschmolzenen Fette werden beim Erwärmen dünnflüssiger.

Flüssige Fette ziehen sich leicht in die Poren trockener Körper. Auf Papier erzeugen die Fette einen durchscheinenden

---

[1]) R. Heise, Arb. aus d. kais. Gesundheitsamt 1896. 540; desgl. 1897. 302; Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 91; R. Henriques u. H. Künne, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 45.

[2]) Klimont, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1901. Heft 12.

Fleck (Fettfleck), der sich weder beim Erwärmen, noch beim Waschen mit Wasser und darauffolgendem Trocknen verliert (letzteres Unterschied von Glycerinflecken).

Eine eigentümliche Wirkung der Fette, welche auch zur Erkennung der Anwesenheit der geringsten Fettmengen dienen kann, beschreibt Lightfoot[1]): Zwischen Papier zerdrückter, mit den Fingern nicht berührter Kampfer rotirt auf Wasser. Die Rotation hört sofort auf, sobald auf die Oberfläche des Wassers eine Spur Fett gebracht wird, z. B. wenn man sie mit einer Nadel berührt, die man über das Kopfhaar gestrichen hat.

Die reinen Triglyceride sind geruchlos, farblos und geschmacklos. Der verschiedene Geschmack und Geruch der natürlichen Fette und Öle rührt von geringen Mengen fremder Substanzen her.

Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 0·875 und 0·970.

Der Analytiker kann die Fette als vollkommen unlöslich in Wasser ansehen, obwohl Spuren derselben in Lösung gehen, wenn man sie im flüssigen Zustande mit größeren Quantitäten Wasser schüttelt. Läßt man solche Emulsionen wieder klar werden, filtriert man die wässerige Schichte und schüttelt sie mit Äther aus, so bleibt beim Verdunsten des letzteren eine ganz geringe Menge Fett zurück. Andrerseits lösen auch die Fette etwas Wasser auf, dasselbe läßt sich leicht durch Erwärmen vertreiben.

Mit Ausnahme des Ricinus-, Croton- und Olivenkernöles sind die meisten Fette in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. So lösen z. B. nach Jüngst 100 Teile Alkohol von 0·83 Dichte bei 15° C. 0·534 Teile Rüböl, 0·642 Teile Leinöl und 0·561 Teile Traubenkernöl. Kochender Alkohol löst einen größeren Teil der Fette, besonders der flüssigen; beim Erkalten scheidet sich fast alles wieder aus. Die Löslichkeit steigt jedoch beträchtlich mit dem Gehalt der Fette an freien Fettsäuren.

Äther, Schwefelkohlenstoff, Cloroform, Benzol, Petroleum und Petroleumäther lösen die Fette sehr leicht auf, nur Ricinusöl ist in den beiden letztgenannten Flüssigkeiten sehr schwer löslich. In Äther ist nur das reine Tristearin schwer löslich, indem 1 Teil desselben sich erst in 200 Teilen Äthers löst. Die Gegenwart anderer Triglyceride vermehrt aber die Löslichkeit des Stearins in Äther beträchtlich.

Die Lösungen der Neutralfette reagieren auf alle Indikatoren neutral, vorausgesetzt, daß der zur Lösung benutzte Alkohol oder Äther vollständig säurefrei war, wie dies für genauere Fettanalysen erforderlich ist. Da dies bei dem Alkohol und Äther

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 2. 409.

des Handels häufig nicht der Fall ist, muß man diese Flüssigkeiten vor ihrer Verwendung auf einen Säuregehalt prüfen und eventuell erst durch Behandlung mit Kalk- oder Barythydrat und darauffolgende Destillation reinigen. Oder man neutralisiert diese Flüssigkeiten vor der Verwendung nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge.

Für die meisten Zwecke der Fettanalyse kann man den „fuselfreien", etwa 95 prozentigen Weingeist des Handels verwenden. Derselbe darf nach dem Kochen mit einigen Tropfen konzentrierter Kalilauge auch in dickeren Schichten nicht braun, sondern höchstens schwach gelblich erscheinen. Für ganz exakte Bestimmungen kann man den Methyl- und Äthylalkohol nach Waller[1]) in folgender Weise reinigen:

Man schüttelt den Alkohol mit gepulvertem Kaliumpermanganat, bis er deutlich gefärbt ist, läßt einige Stunden stehen, bis sich das Permanganat zersetzt und Manganhyperoxyd abgeschieden hat, fügt etwas Calciumkarbonat hinzu und destilliert aus einem mit der Wurtzschen Röhre oder dem Le Bel-Henningerschen Apparat versehenen Kolben so, daß in 20 Minuten ca. 50 ccm übergehen. Vom Destillate kocht man wiederholt ca. 10 ccm mit 1 ccm sirupöser Kalilauge und läßt 20 bis 30 Minuten stehen. Tritt keine Gelbfärbung mehr ein, so wird der Alkohol zum Gebrauche gesondert aufgefangen, doch nicht zur Trockene destilliert. Das Präparat ist völlig neutral und namentlich zur Herstellung der alkoholischen Kalilauge sehr geeignet, welche dann auch bei langem Stehen absolut farblos bleibt.

Einige Substanzen lösen sich in den Fetten auf, so sind z. B. Schwefel und Phosphor in geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur in Ölen löslich. Auch Seifen werden von den Fetten gelöst.

Lösungen von Fett in Äther, Petroleumäther etc. sind gleichfalls im Stande, nicht unbedeutende Mengen Seife aufzunehmen.

Sehr charakteristisch für die Fette ist der Geruch, den sie beim Erhitzen entwickeln. Bis 250° C. können sie meist ziemlich unverändert erhitzt werden, dann zersetzen sie sich unter Bildung einer Anzahl von flüchtigen Produkten, unter denen sich besonders das aus dem Glycerin stammende, scharf und unangenehm riechende Akroleïn bemerkbar macht (s. S. 42). Neben diesem entstehen der Hauptsache nach Kohlenwasserstoffe von zum großen Teile ungesättigter Natur. C. Engler[2]) und andere haben das Ver-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1889. 11. 124. — Chem.-Ztg. Rep. 1890. 14. 23.
[2]) C. Engler u. Th. Lehmann, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1897. 23. 65.

halten der Fette bei der Destillation unter Druck studiert. Sie haben konstatiert, daß unter diesen Umständen Olefine, Benzol, Toluol und ihre Homologen und wahrscheinlich auch Naphtene gebildet werden (Engler-Höfersche Theorie der Erdölbildung).

Beim Liegen an der Luft verändern sich die Fette allmählich, jedoch in sehr verschiedenem Grade. Die stärkste Wirkung übt der Sauerstoff der Luft auf die trocknenden Öle (Leinöl, Holzöl, Nußöl, Hanföl, Mohnöl u. a.) aus. Sie werden unter Sauerstoffaufnahme dick und trocknen, in dünnen Lagen auf Glas, Holz etc. aufgestrichen, zu einer durchscheinenden, geschmeidigen in Wasser und Alkohol unlöslichen Schichte ein. Dabei nehmen sie an Gewicht zu. Lidoff und Phokin[1]) haben bei der Oxydation von trocknenden Ölen bei niedriger Temperatur außerdem an gasförmigen Produkten Kohlensäure, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe in wechselnden Mengen erhalten.

Das Eintrocknen erfolgt noch weit rascher, wenn das Öl in fein verteiltem Zustande mit großer Oberfläche in Berührung mit der Luft ist oder zusammen mit gewissen Metallen, insbesondere Blei oder Kupfer der Luft ausgesetzt wird (vergl. Abschnitt X). Leinöl hat in hervorragendem Maße die Fähigkeit, beim Kochen mit Sikkativen (zumeist Blei- und Manganverbindungen) in Firnis überzugehen, d. i. ein Öl, welches innerhalb kurzer Zeit einen vollkommen trockenen Anstrich liefert (s. Abschnitt IX, Leinölfirnis). In chemischer Beziehung sind die trocknenden Öle von den sogenannten, nichttrocknenden dadurch unterschieden, daß sie einen großen Gehalt an den Glyceriden der Linolsäure, Linolensäuren oder anderer Säuren derselben Reihen enthalten. An dieser Stelle sei bemerkt, daß eine scharfe Scheidung in trocknende und nichttrocknende Öle insofern nicht möglich ist, als bei höheren Temperaturen auch die nichttrocknenden Öle Neigung zum Trocknen zeigen.

Insbesondere die nichttrocknenden Öle nehmen an der Luft einen unangenehmen Geruch und scharfen Geschmack an, werden dickflüssiger und röten Lackmus, sie werden „ranzig". Damit geht die Bildung geringer Mengen flüchtiger Fettsäuren (Buttersäure, Capronsäure etc.) meist parallel, während das Glycerin teilweise verschwindet. Gleichzeitig vermehrt sich der Gehalt an freien, nichtflüchtigen Fettsäuren; manchmal findet geradezu Spaltung in Fettsäuren und Glycerin statt, z. B. beim Palmöl. Da wir mit „ranzig" eine bestimmte Geruchs- und Geschmacksempfindung bezeichnen, dürfen wir aus dem größeren oder ge-

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 233.

ringeren Säuregehalt eines Fettes nicht immer darauf schließen, ob dasselbe ranzig sei oder nicht. Maßgebend ist vielmehr in erster Linie der ranzige Geschmack und Geruch, denn wenn auch die Ranzidität und ein ein gewisses Maß übersteigender Säuregehalt oft miteinander parallel gehen, so ist dies doch nicht immer der Fall. So hat Ballantyne[1]) beobachtet, daß Öle manchmal schon ranzig sind, bevor sich ihr Gehalt an freier Säure vermehrt hat und Heyerdahl[2]) hat gezeigt, daß Lebertran noch nicht ranzig schmeckt, wenn man ihn mit bis zu 2 $^0/_0$ seiner freien Fettsäuren versetzt.

Die Hauptursache des ranzigen Geruches und Geschmackes ranziger Fette ist im allgemeinen nach A. Schmid,[3]) E. Marx,[4]) O. Nagel und J. Klimont[5]) und anderen in erster Linie in der Gegenwart von Körpern aldehyd- und ketonartiger Natur zu suchen. Scala[6]) hat beobachtet, daß beim Ranzigwerden des Oleïns hauptsächlich der Geruch und Geschmack dem gebildeten Önanthaldehyd zuzuschreiben ist (?). In manchen Fällen wird jedoch dieser ranzige Geruch und Geschmack noch durch ganz besondere Körper, deren Entstehung aus Nebenbestandteilen des einen oder anderen Fettes zu erklären sein wird, nüanciert werden. So finden sich beispielsweise nach C. Amthor,[7]) R. Reinmann[8]) u. a. in ranziger Butter flüchtige Ester, insbesondere Buttersäureester, flüchtige Fettsäuren und selbst Alkohol, dessen Entstehung der Zersetzung des Milchzuckers durch Mikroorganismen zugeschrieben wird.

Über die Ursache des Ranzigwerdens der Fette ist eine große Reihe von Untersuchungen[9]) angestellt worden. Während C. Virchow, Gottstein u. a. das Ranzigwerden als eine durch Bakterien bewirkte Zersetzung ansehen, wollen Duclaux und nament-

---

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 29.
2) ibid. 1889. 54.
3) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1898. 301.
4) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 209.
5) Amer. chem. Journ. 1900. 23. 173.
6) Chem.-Ztg. 1898. 466.
7) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1899. 10.
8) Centralbl. f. Bakteriol. 1900. II. 6. 131. 166 u. 209.
9) Vergl. Ritsert, Untersuchungen über das Ranzigwerden der Fette. Berlin 1890, Ferd. Dümmler. — Sigismund, Untersuchungen über die Ranzidität der Butter. Inaug.-Dissert. Halle 1893. — Lafar, Bakteriologische Studien über Butter. München 1895, R. Oldenbourg. — v. Klecki, Untersuchungen über das Ranzigwerden der Butter. Leipzig 1894, Th. Stauffer. — Späth, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1896. 471. — A. Mjoën, Forschungsber. üb. Lebensmittel etc. 1897. 195. — R. Reinmann, Centralbl. f. Bakteriol. 1900. II. 6, 131, 166 u. 209.

lich Ritsert, Späth, Reinmann u. a. aus ihren Versuchen schließen, daß Mikroorganismen keine Rolle dabei spielen.

Auch die Wirkung von Fermenten beim Ranzigwerden der Fette wird von einer Anzahl von Forschern, wie z. B. Späth u. a. als nicht wahrscheinlich hingestellt, während andere (wie Reinmann) dieselbe als wahrscheinlich annehmen. Das letztere dürfte das Richtige sein.

Aus der umfangreichen Arbeit von Späth über das Ranzigwerden von reinem Schweinefett oder von Schmelzbutter sei erwähnt, daß bei diesen Fetten das Ranzigwerden durch den Einfluß von Bakterien nicht verursacht sein könne, weil zugeimpfte Bakterien in dem reinen Fett absterben, daß eine Fermentwirkung nicht anzunehmen sei, da durch Erhitzen auf 140° C. sterilisiertes Fett im geschlossenen Gefäße unter Einwirkung von Luft und Licht ranzig wird, daß der Prozeß des Ranzigwerdens der Fette durch Licht gefördert wird, und daß bei Ausschluß von Licht Sauerstoff keine Wirkung auf die Fette ausübt, während bei Luftabschluß Licht ohne Einfluß sein soll.

Kohlensäure wird sowohl im Dunkeln als auch im Lichte absorbiert, macht jedoch die Fette nicht ranzig, sondern erteilt ihnen einen spezifischen Geschmack.

Am ungezwungensten erklärt A. C. Geitel[1]) den Vorgang des Ranzigwerdens der Fette. Nach seiner Ansicht beruht das Ranzigwerden der Fette auf einer von Oxydationsvorgängen begleiteten, durch das Licht begünstigten, allmählichen Verseifung durch den Einfluß von Feuchtigkeit, von welcher bereits minimale Mengen genügen, diesen Effekt hervorzubringen. Es ist hiernach ganz wohl denkbar, daß einmal, wenn bei einem Fette der Oxydationsvorgang überwiegt, sich bereits ein ranziger Geschmack und Geruch eingestellt haben kann, ohne daß nennenswerte Mengen von freier Säure vorhanden sind, während ein anderes Mal, wenn der Verseifungsprozeß überwiegt, sich bereits mehr freie Säure gebildet haben kann, ohne daß das Fett bereits den charakteristischen ranzigen Geruch und Geschmack besitzt, welcher zum großen Teile von Körpern aldehydartiger Natur herrührt.

Je reiner im allgemeinen ein Fett ist, desto schwieriger wird es ranzig. Heyerdahl,[2]) welcher sich eingehend mit der Untersuchung von Dorschlebertranen befaßte, konstatierte, daß bei höherer Temperatur ausgeschmolzene Trane dunklere Farbe und ranzigeren Geschmack zeigen, als bei niedrigerer Temperatur er-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1897. 417.

[2]) P. Möller, Cod liver oil and chemistry, London and Christiania 1895.

haltene. Der Säuregehalt war jedoch im ersten Falle nicht größer als im zweiten. Heyerdahl konstatierte auch im ranzigen Dorschlebertran die Gegenwart von Oxyfettsäuren, welche aus den ungesättigten Fettsäuren entstanden waren.

Bei festen Fetten, namentlich bei tierischen, geht im allgemeinen die Zersetzung meist weniger weit, als bei flüssigen und zwar halten sie sich um so besser, je weniger Oleïn und je mehr Glyceride der festen Fettsäuren sie enthalten.

Eine Ausnahme macht hierbei die Butter, welche sehr leicht ranzig wird.

Von den Beobachtungen, welche bei Fetten beim Aufbewahren gemacht wurden, seien noch die folgenden erwähnt:

In hermetisch verschlossenen Gefäßen halten sich die meisten Fette lange Zeit unverändert. Doch hat Langbein[1]) gefunden, daß Fette, welche 10 Jahre in verkorkten Flaschen aufbewahrt waren, einen scharf ranzigen Geruch zeigten und freie Fettsäuren enthielten. Je 1 g dieser Fette erforderte zur Neutralisation folgende Mengen von Kalihydrat:

Nierenfett	vom	Schwein	50·1	mg
„	„	Rind	43·5	„
„	„	Schaf	29·1	„
Butter			9·8	„
Gänsefett			5·2	„
Entenfett			3·1	„

Die Fettsäuren des alten Schweinefettes erforderten 172·7 mg Kalihydrat zur Neutralisation, woraus sich das mittlere Molekulargewicht 324·8 berechnet. Die Erhöhung des Molekulargewichtes wird z. T. durch die Bildung von Oxyfettsäuren erklärt, deren Anwesenheit durch die hohe Acetylzahl 59·1 konstatiert wurde.

Pferdefett nimmt nach Lenz[2]) beim Liegen an der Luft durch zwei Jahre an Gewicht zu, die Steigerung beträgt 3·5 $^0/_0$. Dann bleibt das Gewicht konstant. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nehmen ab (von 76·72 auf 71·05 $^0/_0$ bezw. von 12·17 auf 10·95 $^0/_0$), der Sauerstoffgehalt nimmt zu.

Nach Späth hat in ranzigen Fetten der Gehalt an Oxyfettsäuren zugenommen, ebenso wie der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, es wurden kleine Mengen aldehydartiger Körper gebildet, die Jodzahl wurde herabgesetzt, und die Ablenkung im Refraktometer vergrößerte sich. Diese letztere Erscheinung führt Späth

[1]) Muspratts Chemie, IV. Aufl. 3. Bd. 504.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889. 491.

teils auf Polymerisationen, welche die ungesättigten Fettsäuren gebildet haben und teils auch auf Oxydation zurück. Der Schmelzpunkt ranziger Fette ist im allgemeinen ein höherer, als der der ursprünglichen Fette.

Beim Ranzigwerden der Butter gehen vermöge des Umstandes, daß dieses Fett neben den Triglyceriden noch größere Mengen von Milchzucker, Kaseïn und Wasser enthält, noch andere Prozesse dem Verseifungsprozeß der Glyceride und dem Oxydationsprozeß der Komponenten derselben parallel.

v. Klecki[1]) fand auf Grund eingehender Experimentaluntersuchungen, daß bei der Säuerung der Butter Bakterien eine Hauptrolle spielen, welche durch Sonnenlicht getötet und durch Wärme in der Säureproduktion gehemmt werden, was aber mit der Erfahrung, daß Butter gerade in den Sommermonaten am leichtesten ranzig wird, im Widerspruche steht. Butter mit hohem Caseïngehalt und Milchzuckergehalt wird im allgemeinen schneller und leichter ranzig als andere Butter, doch ist solche Butter, falls sie sterilisiert würde, im allgemeinen haltbarer. Zusatz von antiseptischen Stoffen hindert (oder verzögert?) das Ranzigwerden von Butter, falls erstere in einem, wenn auch geringem Überschusse vorhanden sind. Auch Kochsalzzusatz wirkt konservierend (Reinmann). Ein wichtiger, den Geschmack und Geruch ranziger Butter beeinflussender Bestandteil ist der Buttersäureäthylester (K. Amthor,[2]) R. Reinmann). Auch freie, flüchtige Fettsäuren und Alkohol (aus dem Milchzucker entstanden) hat K. Amthor in ranziger Butter nachgewiesen.

Der Einfluß, welchen Milchzucker und insbesondere Kaseïn beim Ranzigwerden von Margarine besitzen, wird auch von R. Schirr[3]) eingehend beschrieben.

In Übereinstimmung mit Langbein und Späth fand auch Wachtel,[4]) daß sehr alte, feste Fette Triglyceride von Oxyfettsäuren enthalten. Die Acetylzahl eines ca. 15 Jahre alten Rindertalgs wurde zu 53·7, die eines 28 Jahre alten Hirschtalgs zu 40·1 gefunden.

Aus Versuchen, welche Thum[5]) mit Palmöl und Olivenkernöl angestellt hat, geht hervor, daß die freien Fettsäuren in ranzigen Fetten Ölsäure und feste Fettsäuren in fast genau den-

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 34. 1895. 633; Reinmann, Centralbl. f. Bakteriol. 1900. II. 6, 131, 166 u. 209.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1899. 10.

[3]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 206.

[4]) Chem.-Ztg. 1890. 14. 304.

[5]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1890. 482.

selben Verhältnissen enthalten, wie die in diesen Fetten enthaltenen Neutralfette, daß also beim Ranzigwerden nicht, wie öfters angenommen wird, vornehmlich Ölsäure frei wird.

Bläst man Luft durch Öle, welche auf eine gewisse Anfangstemperatur erwärmt sind, so tritt Oxydation ein, bei welcher genügend Wärme zur Unterhaltung des Prozesses entwickelt wird. Man erhält, namentlich aus Baumwollsamenöl Produkte, welche dem Ricinusöl in Dichte und Viskosität ähnlich, aber in Petroleumäther löslich sind. Sie finden unter den Namen „geblasene" oder „oxydierte" Öle (Blown oil, oxidised oil, base oil etc.) als Schmieröl Verwendung (s. dort). Die bei niederer Temperatur geblasenen Öle sind sehr hell, der Oxydationsprozeß dauert jedoch bei dieser bedeutend länger als bei höherer Temperatur, bei welcher dunklere Öle erhalten werden.[1]) Wird das Blasen von Luft bei solchen schon verdickten Ölen noch weiter fortgesetzt, so werden bei den meisten, insbesondere leicht bei den trocknenden Ölen dunkelgelbe bis gelbbraune, gallertartige Massen erhalten. Die oxydierten Öle enthalten Triglyceride von Oxyfettsäuren.

Vermischt man Öle mit konzentrierter Schwefelsäure, so erwärmen sie sich (am stärksten Leinöl), wobei sich meist schwefelige Säure entwickelt. Nimmt man die Mischung sehr langsam und unter Abkühlung vor, so entstehen Schwefelsäureester der Triglyceride.

Konzentrierte Salpetersäure greift Fette unter Entwicklung von roten Dämpfen heftig an, heiße, verdünnte Salpetersäure oxydiert sie allmählich.

Salpetrige Säure wirkt auf die Öle verschieden ein. Die nicht trocknenden werden fest oder butterartig, je nach der Menge des in ihnen enthaltenen Trioleïns (Trierucins etc.), welches sich in das entsprechende Trielaïdin verwandelt. Die trocknenden Öle bleiben flüssig, doch übt, wie Lidoff[2]) nachgewiesen hat, die salpetrige Säure eine tiefgreifende Einwirkung auf sie aus. Das spezifische Gewicht, die Viskosität und die Verseifungszahl werden erhöht, die Jodzahl und Hehnersche Zahl erniedrigt.[3]) Alle Öle enthalten nach der Behandlung mit salpetriger Säure 1—2·5 (?) % zent Stickstoff.

Leitet man Chlor in flüssige oder geschmolzene Fette oder vermischt man dieselben mit Brom, so geben die Triglyceride aller Fettsäuren unter Entwicklung von Chlor- respektive Brom-

---

[1]) Louis Edgar Andés, Chem. Rev. üb. d. Harz- u. Fett-Ind. 1901. 4.

[2]) Chem.-Ztg. Repert. 1893. 7.

[3]) Die erwähnten Veränderungen der Konstanten wurden durch die Untersuchungen von Ulzer und Defris bestätigt.

wasserstoffsäure Substitutionsprodukte, die Triglyceride von Säuren der Ölsäure- und Leinölsäurereihe auch Additionsprodukte.

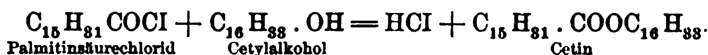
Jod wirkt nicht oder wenigstens nur in geringem Maße substituierend und wird nur sehr träge addiert, dagegen kann man nach v. Hübl sehr leicht eine gleiche Anzahl von Atomen Jod und Chlor an die Glyceride der ungesättigten Fettsäuren anlagern, wenn man sie mit einer alkoholischen Lösung von Jod und Quecksilberchlorid behandelt. Reine Ölsäure gibt bei dieser Reaktion Chlorjodstearinsäure (Ölsäurechlorojodid) $C_{18}H_{34}ClJO_2$, eine farblose Verbindung von schmalzartiger Konsistenz, die sich bald unter Jodabscheidung bräunt. Die Produkte, welche bei der Einwirkung von alkoholischer Jod-Quecksilberchloridlösung auf Fette entstehen, sind dickflüssige oder firnisartige Massen, die sich im allgemeinen ähnlich verhalten, wie das ursprüngliche Fett (vergl. auch „Jodzahl").

Schwefel wird von Fetten beim Erhitzen um so mehr gelöst, je mehr Triglyceride ungesättigter Fettsäuren die betreffenden Fette enthalten. Die Hauptmenge desselben wird sicher addiert. Bei diesem Prozesse werden entweder höchst zähflüssige braune Massen oder aber feste, kautschukähnliche Produkte erhalten.

Beim Verseifen derartiger geschwefelter Fette und nachfolgenden Abscheiden der Fettsäuren mit Säure enthalten die so dargestellten Fettsäuren nahezu den ganzen Schwefel, welcher in dem Öle gelöst wurde.

2. Wachsarten.

Auf die charakteristischen Unterschiede zwischen Fetten und Wachsarten ist schon hingewiesen worden. Die Fette bestehen aus Triglyceriden, die Wachsarten aus Fettsäureestern der höheren, einatomigen, zuweilen auch zweiatomigen Alkohole. Diese Ester lassen sich synthetisch darstellen. So erhält man z. B. den Palmitinsäure-Cetylester durch Erhitzen von Palmitinchlorid mit Cetylalkohol nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Palmitinsäurechlorid}}{C_{15}H_{31}COCl} + \underset{\text{Cetylalkohol}}{C_{16}H_{33}.OH} = HCl + \underset{\text{Cetin}}{C_{15}H_{31}.COOC_{16}H_{33}}.$$

Neben diesen Fettsäureestern enthalten einige der näher untersuchten Wachse (Bienenwachs, Carnaubawachs, Wollfett) noch freie Fettsäuren in oft nicht unbeträchtlicher Menge und auch freie Wachsalkohole.

Im Bienenwachs sind außerdem auch noch höher schmelzende Kohlenwasserstoffe (bis zu etwa 15 %) gefunden worden.

In ihren Eigenschaften stehen die Wachsarten in vieler Beziehung den festen Fetten nahe, mit denen sie sich auch in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen. Sie haben ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und erzeugen auch auf Papier, besonders wenn sie geschmolzen oder gelöst aufgetragen werden, einen bleibenden, durchscheinenden Fleck. Dagegen geben sie, wenn sie keinen Gehalt an fettartigen Substanzen (Triglyceriden) besitzen, beim Erhitzen keinen Akroleïngeruch und werden auch bei längerem Liegen nicht ranzig.

Von den zusammengesetzten Estern der höheren Fettsäuren mit einatomigen Alkoholen, aus welchen die Hauptmasse der Wachsarten besteht, seien die folgenden beschrieben.

Palmitinsäure-Cetylester (Cetin) $C_{15}H_{31}.COO.C_{16}H_{33}$ wird durch wiederholtes Umkristallisieren des Walrats aus Äther in weißen Kristallen erhalten, die bei 53·5° C. schmelzen und in kaltem Alkohol fast unlöslich sind, sich dagegen in siedendem Alkohol auflösen. Im Vakuum ist das Cetin unzersetzt flüchtig. Bei der Destillation bei gewöhnlichem Druck, noch besser bei 300—400 mm zerfällt es fast glatt nach der folgenden Gleichung in Palmitinsäure und einen, Hexadecylen oder Ceten genannten, Kohlenwasserstoff:



$$\underset{\text{Cetin}}{C_{32}H_{64}O_2} = \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{16}H_{32}O_2} + \underset{\text{Ceten}}{C_{16}H_{32}}.$$

Palmitinsäure-Myricylester (Myricin) $C_{15}H_{31}.COO.C_{30}H_{61}$ ist der Hauptbestandteil des in Alkohol unlöslichen Teiles des Bienenwachses. Es bildet federförmige, bei 72° C. schmelzende Kristalle.

Stearinsäure-Cetylester $C_{17}H_{35}COOC_{16}H_{33}$ bildet große walratähnliche Blätter und schmilzt bei 55°—60° C.

Cerotinsäure-Cerylester $C_{26}H_{53}CO.OC_{27}H_{55}$, der Hauptbestandteil des chinesischen Wachses, bildet bei 82·5° C. schmelzende Schuppen.

Coccerinsäure-Coccerylester (Coccerin) $C_{30}H_{60}(OC_{31}H_{61}O_2)_2$ findet sich im Cochenillewachs. Er kristallisiert in atlasglänzenden, dünnen Blättchen, welche bei 106° C. schmelzen, ist fast unlöslich in kaltem Alkohol und Äther und schwer löslich in kaltem Benzol und Eisessig.

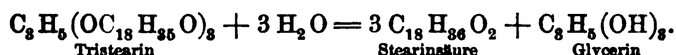
Stearinsäure-Cholesterinester $C_{17}H_{35}.COO.C_{26}H_{43}$ entsteht beim Erhitzen von Stearinsäure mit Cholesterin auf eine Temperatur von 200° C. Er kristallisiert in bei 65° C. schmelzenden Nadeln, ist in Alkohol nahezu unlöslich und in Äther nur sehr spärlich löslich, und findet sich im Wollfett.

Stearinsäure-Isocholesterinester $C_{17}H_{35}.COO.C_{26}H_{43}$ kristallisiert in feinen, bei 72° C. schmelzenden Nadeln. Er ist etwas löslich in siedendem Alkohol.

3. Verhalten der Fette und Wachsarten bei der Verseifung.

„Verseifung" hieß ursprünglich nur der chemische Prozeß, welcher beim Kochen der Fette mit starken Basen stattfindet, wobei sich Glycerin und fettsaure Alkalien, Seifen, bilden. Gegenwärtig nennt man aber jede Reaktion, bei welcher sich die Fette, auch ohne Mitwirkung von Basen, in Glycerin und Fettsäuren zerlegen, eine Verseifung.

Bei der Verseifung zerfallen die Fette unter Wasseraufnahme. Man kann den Prozeß in der Tat schon durch bloßes Erhitzen der Fette mit Wasser in geschlossenen Gefäßen auf eine 200° C. übersteigende Temperatur bewirken. Dabei zerfällt z. B. das Tristearin nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Tristearin}}{C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3} + 3\,H_2O = 3\,\underset{\text{Stearinsäure}}{C_{18}H_{36}O_2} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3}.$$

Alder Wright[1]) hat erst die Vermutung ausgesprochen, daß die Verseifung der Triglyceride in drei Stadien vor sich geht, indem als intermediäre Produkte Diglyceride und Monoglyceride gebildet werden. Geitel[2]) hat sich dieser Ansicht angeschlossen. Dieser Ansicht entgegen wird von Henriques[3]) auf Grund seiner Versuche angenommen, daß Di- und Monoglyceride beim Verseifungsprozesse nicht gebildet werden, wie dies auch früher schon J. Bouis[4]) konstatierte.

In derselben Weise wie durch Erhitzen mit Wasser über 200° C. spalten sich die Fette, wenn man sie mit 4—10% ihres Gewichtes konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und das Produkt der Einwirkung mit Wasser kocht. Dabei wird aber stets ein großer Teil des Glycerins zerstört, und ein Teil der flüssigen Fettsäuren in feste Oxyfettsäuren verwandelt.

Ein Verfahren zur Verseifung von Fetten mit schwefliger Säure oder Bisulfiten wurde ferner von Stein, Bergé und de Roubaix[5]) patentiert. Nach demselben wird die Verseifung

---

[1]) Animal and vegetable fats and oils. London 1894. S. 10.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 1897. [55] 418.
[3]) Henriques, Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 697.
[4]) Compt. rend. 45. 35; Journ. f. prakt. Chem. 1857. 52. 308.
[5]) D. R.-P. No. 61329. 1891.

im Autoklaven mit einer $2^1/_2$—3prozentigen Lösung von schwefliger Säure oder einem Bisulfit bei 170°—200° C. und bis zu 18 Atmosphären steigendem Überdruck vorgenommen. Die Zerlegung ist hierbei nach 9 Stunden vollständig.

In der Analyse der Fette wird nur die Verseifung mit Basen angewendet. Eine Ausnahme bildet bisher nur die von Kreiß, Pinette und anderen vorgeschlagene Verseifung der Fette mit Schwefelsäure behufs Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl (s. daselbst). Für viele Zwecke, insbesondere aber zur Glycerinbestimmung wäre es vorteilhaft, wenn man dazu solche Basen verwenden könnte, die leicht in unlöslichem Zustande abgeschieden werden können, wie Bleioxyd, Kalk, Baryt. Es hat sich aber gezeigt[1]), daß die Verseifung vieler Fette (Talg, Kakaobutter etc.) mit diesen Basen keine vollständige ist, daß also immer ein Teil des Neutralfettes unangegriffen bleibt. Deshalb muß die Verseifung, wenn sie analytisch brauchbare Werte liefern soll, immer mit Kali- oder Natronhydrat vorgenommen werden.

Die einzelnen Triglyceride verseifen sich verschieden leicht. Oleïn wird weit schwerer angegriffen als Palmitin und Stearin; so soll das Oleïn allein unangegriffen zurückbleiben, wenn man das aus einer Mischung der drei genannten Glyceride bestehende Olivenöl mit kalter Natronlauge mengt und während 24 Stunden öfters umschüttelt. Dagegen hat Thum[2]) gezeigt, daß kein merklicher Unterschied zwischen der Verwandtschaft von Ölsäure und von technischer Stearinsäure gegen Kalihydrat besteht. Sättigt man eine alkoholische Lösung dieser Säuren teilweise mit Kalilauge ab, so hat der an Kali gebundene und freie Teil des Fettsäuregemisches nahezu die gleiche Zusammensetzung. Eine Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren durch partielle Absättigung mit Alkalien und darauf folgende Trennung der Seifen von den freien Säuren ist demnach nicht möglich.

Ätzkali und Ätznatron verseifen in alkoholischer Lösung weitaus rascher als in wässeriger, daher wird eine solche meist für analytische Zwecke verwendet. Kohlensaure Alkalien wirken auf Fette nicht ein.

Kossel und Krüger, Bell und Henriques[3]) haben gezeigt, daß beim Verseifen von Fetten mit Ätzkali in alkoholischer Lösung sich in erster Linie die Äthylester der Fettsäuren bilden und das Glycerin abgespalten wird; bei Gegenwart einer hinreichenden

[1]) Vergl. von der Becke, Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 291.
[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1890. 482.
[3]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 338 u. 1898. 697.

Ätzkalimenge tritt dann erst die Verseifung der Äthylester und Bildung der Kalisalze der Fettsäuren ein.

Eine erprobte Vorschrift zur Verseifung der Fette ist die folgende:

10 Gewichtsteile Fett werden mit 30—40 Volumteilen 95prozentigen Alkohols, in welchen vorher 4—6 Gewichtsteile gepulverten Ätzkalis durch Kochen am Rückflußkühler gelöst worden waren, in einem mit Rückflußrohr versehenen Kolben $^1/_2$—1 Stunde zum schwachen Sieden erhitzt.

Die angegebenen Verhältnisse lassen sich in sehr weiten Grenzen variieren. So verwenden Yssel de Schepper und Geitel zur Verseifung von 20 g Fett 40 ccm Kalilauge von 1·4 spez. Gew. und nur 40 ccm Alkohol, Dalican trägt in 50 g auf 200° C. erhitzten Talg eine Mischung von 40 ccm Natronlauge von 36° Bé. und 33 ccm 95prozentigen Alkohols unter Umrühren ein, etc.

Becker[1]) nimmt bei schwer verseifbaren Fetten die Behandlung mit alkoholischer Kalilauge unter Druck vor, indem er die Probe mit der zwölffachen Menge alkoholischer $^1/_2$- oder $^1/_1$ Normalkalilauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade in einem Kolben erhitzt, in dessen Mündung mittels Kork eine zweikugelige, mit Quecksilber gefüllte Sicherheitsröhre eingesetzt ist, so daß ein Quecksilberdruck von ca. 5 cm entsteht.

Ein Verfahren zur Verseifung von Fetten und auch von Wachsarten, welches vielfach sehr gute Dienste leistet, ist ferner das Verfahren von R. Henriques (siehe auch „Verseifungszahl"), nach welchem die Verseifung mit normaler alkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von Petroleumbenzin vorgenommen wird. Die Verseifung ist unter diesen Umständen im allgemeinen bei Verwendung eines genügenden Ätzkaliüberschusses in der Kälte nach 24 Stunden beendet.

Von Kossel und Obermüller[2]) ist zur Verseifung die Verwendung von Natriumalkoholat vorgeschlagen worden. Zu dieser Verseifung wurden von Henrik Bull[3]) die folgenden Mitteilungen gemacht: Stellt man sich das Natriumalkoholat aus absolutem Alkohol (einem Alkohol, der nicht mehr als 0·05 % Wasser enthält) dar, und vermischt mit einem fetten Öl, das keine oder nur wenig freie Fettsäuren enthält, so erhält man erst eine Emulsion, welche sich nach wenigen Sekunden klärt und eine kristallinische Abscheidung von Natriummonoglycerat und in der alko-

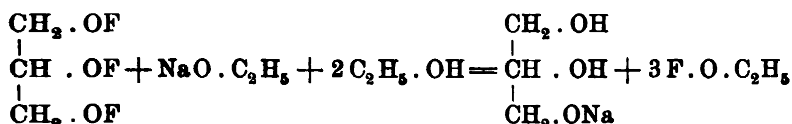
---

[1]) Correspondenzbl. des Vereines analyt. Chemiker 2. 57.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15. 321.

[3]) Chem.-Ztg. 1900. 814.

holischen Lösung befindet sich ein Gemenge der Äthylester der Fettsäuren. Dieser Vorgang vollzieht sich fast momentan bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung:



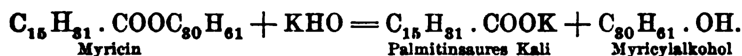
$$\begin{array}{l} CH_2 . OF \\ | \\ CH \;. OF + NaO . C_2H_5 + 2\,C_2H_5 . OH \\ | \\ CH_2 . OF \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ CH \;. OH + 3\,F . O . C_2H_5 \\ | \\ CH_2 . ONa \end{array}$$

wobei F einen Fettsäurerest bedeutet.

Die Verseifung des nach der vorstehenden Gleichung gebildeten Fettsäureäthylesters erfolgt nur, wenn die dazu nötige Wasser- oder Ätzkalimenge zugegen ist. Die Verseifung mit Natriumalkoholat besitzt daher keinen Vorteil vor der Ätzkaliverseifung.

Wie sich aus der Rechnung ergibt, erreicht die zur Verseifung von 1 g Fett nötige Menge Kalihydrat im Maximum unter keinen Umständen 0·3 g, bei der Ausführung muß man aber einen Überschuß anwenden, wenn man eine vollständige Verseifung erzielen will. Nimmt man wenig Kalihydrat und starken Weingeist, so wird wohl alles Glycerin ausgeschieden, ein Teil der Fettsäuren wird aber in Äthylester übergeführt.

Wird ein Wachs dem Verseifungsprozesse unterworfen, so werden die in ihm enthaltenen Ester in Fettsäuren und einatomige Alkohole gespalten. Das im Bienenwachs enthaltene Myricin zerfällt z. B. in Palmitinsäure und Myricylalkohol:



$$\underset{\text{Myricin}}{C_{15}H_{31} . COOC_{30}H_{61}} + KHO = \underset{\text{Palmitinsaures Kali}}{C_{15}H_{31} . COOK} + \underset{\text{Myricylalkohol}}{C_{30}H_{61} . OH}.$$

Verdünnt man die alkoholische Lösung nach Beendigung des Prozesses, so scheiden sich die höheren Fettalkohole aus, indem sie obenauf schwimmen oder in der Flüssigkeit als Trübung suspendiert bleiben. Man kann sie dann von der in Lösung befindlichen Seife durch Ausschütteln mit Äther trennen, oder indem man das Ganze zur Trockene bringt und mit Petroleumäther extrahiert. Der Sprachgebrauch des Praktikers bezeichnet diese in Wasser und Alkalien unlöslichen Produkte der Verseifung der Wachsarten als „unverseifbar". Allen und Thomson haben folgende Quantitäten unverseifbarer Substanz in Wachsarten gefunden:

Spermacetiöl	39·14—51·31	%
Spermacet	40·64	„
Bienenwachs	52·38	„
Carnaubawachs	54·87	„

Manche Wachsarten, so chinesisches Wachs, dann Wollfett, Walrat etc. sind sehr schwer verseifbar. Nach Kossel und Obermüller[1]) muß z. B. Wollfett zur vollständigen Verseifung 20 Stunden mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge gekocht werden. Besser gelingt die Verseifung, wenn man eine Lösung der Ester in Benzol, Petroleumäther oder Äther mit Natriumalkoholat versetzt, oder die Lösungen in Benzol, Petroleumäther oder Äther mit Alkohol vermischt und metallisches Natrium unter Umschütteln einträgt. Die Seifen scheiden sich innerhalb weniger Minuten als leicht filtrierbarer Niederschlag aus. Lewkowitsch, Herbig u. a. haben gezeigt, daß die Verseifung durch Kochen mit zweifach normaler alkoholischer Kalilauge unter Druck eine vollständige ist. Dieselbe geht jedoch nicht ohne Nebenreaktionen vor sich.

Ohne solche Nebenreaktionen und verhältnismäßig leicht erfolgt jedoch auch die Verseifung von Wachsarten auf kaltem Wege nach dem Verfahren von Henriques (siehe Verseifungszahl).

---

[1]) D. R.-P. No. 55057 vom 3. Juli 1890. Chem.-Ztg. 1891. 15. 185.

III.

Bestimmung der nicht fettähnlichen Beimengungen und des Fettgehaltes und Vorbereitung der Fettsubstanz zur Analyse.

Probenahme.

Die zur Analyse bestimmte Fettprobe muß dem ganzen zu prüfenden Fettquantum in solcher Weise entnommen sein, daß sie in ihrer Zusammensetzung ein möglichst genaues Mittel der ganzen Partie ist. Dies gelingt bei flüssigen Fetten sehr leicht, bei festen muß man hingegen sehr sorgfältig verfahren, wenn man nicht großen Täuschungen ausgesetzt sein will.

A. Norman Tate, G. d'Endeville und Cuthleert haben eine verläßliche Methode zur Probenahme von Talgarten vereinbart, welche auch auf andere Fette Anwendung finden kann.

Man nehme mittels Probenstechers aus der Mitte eines jeden Brodes oder Fasses eine zylindrische Talgprobe von mindestens 20 cm Länge und 2·5 cm Durchmesser heraus und bezeichne jede Probe mit der Signatur oder Nummer des Fasses. Ferner notiere man das Brutto- und Taragewicht des Fasses.

Da Talg in Broden meist homogener ist als Talg in Fässern, so müssen nicht sämtliche Brode zur Prüfung herangezogen werden. Man wähle dann eine Anzahl von Broden aus, welche dem zehnten Teil des Gewichtes entspricht. Der Chemiker mische dann selbst die einzelnen Proben, indem er von jeder ein dem Gewichte des Fasses, aus welchem sie entnommen ist, entsprechendes Stück abschneidet. Die erhaltenen Abschnitte teile man nach dem Augenmaß in drei gleiche Partien und schmelze davon zwei bei einer 60° C. nicht übersteigenden Temperatur unter beständigem

Umrühren. Wenn alles klar geschmolzen ist, entferne man vom Feuer und füge unter beständigem Rühren die dritte Partie hinzu. Dieselbe wird genug Wärme finden, um zu schmelzen, und die Masse abkühlen, so daß sie rascher erstarrt. Wenn sie anfängt, teigig zu werden, muß man stark umrühren, um zu verhindern, daß sich das Wasser und die Verunreinigungen am Boden des Gefäßes absetzen.

Die Untersuchung der Fette beginnt mit der Bestimmung des Wassers und jener nicht fettähnlichen Beimengungen, welche ihnen entweder von der Bereitung her anhaften oder absichtlich zugesetzt sind, und mit der Darstellung einer hinreichenden Menge reiner, von diesen leicht entfernbaren Stoffen befreiter Fettsubstanz. Freilich bleibt dann noch eine Anzahl fettähnlicher Substanzen, wie Harz, Paraffin, Mineralöle, Teeröle und Harzöle mit dem Fette innig vermischt, welche erst bei der Untersuchung der eigentlichen Fettmasse aufgefunden und ihrer Quantität nach bestimmt werden können.

Bestimmung des Gehaltes an Wasser.

Wassergehalt. Man bringt ca. 5 g des Fettes in ein mit einem hineingestellten Glasstab gewogenes kleines Becherglas oder in eine Glasschale und trocknet unter öfterem Umrühren bei ca. 100° C. bis zur Gewichtskonstanz.

Sonnenschein[1]) trocknet die Fette in einem mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossenen Kölbchen, durch dessen eine Bohrung ein gerades Glasrohr bis an den Boden des Gefäßes geht, während das andere rechtwinklig gebogene unter dem Pfropfen endet. Das Kölbchen wird samt der Montierung tariert, dann das Fett eingewogen. Man verbindet nun das gerade Rohr mit einem Chlorcalciumrohr und saugt mittels der Pumpe, welche man mit dem anderen Röhrchen verbindet, einen Strom getrockneter Luft hindurch, während man das Kölbchen auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Da flüssige Fette und Fettsäuren sich unter diesen Bedingungen rasch oxydieren, ist es zweckmäßiger, einen Strom getrockneter Kohlensäure durch den Apparat hindurchzutreiben. Nach Th. Macfarlane[2]) bedient man sich beim Trocknen von Fetten zweckmäßig des Asbestes, respektive Chrysotiles, von welchem man vor dem Trocknen das Fett auf-

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1886. 25. 372.
[2]) The Analyst 18. 73.

saugen läßt. C. B. Davis[1]) empfiehlt zu dem gleichen Zwecke dickes Filtrierpapier, welches vorher bei 110° C. getrocknet worden ist. Auch hierbei ergibt sich, wenn das Trocknen nicht im Kohlensäurestrome vorgenommen wird, nach dem Entweichen des Wassers durch Sauerstoffaufnahme eine Gewichtszunahme.

Henzold[2]) empfiehlt namentlich zur Bestimmung des Wassergehaltes der Kuhbutter 20 g frisch ausgeglühten, im Exsikkator erkalteten Bimssteines in einer flachen Schale abzuwägen, 10 bis 12 g Fett hinzuzufügen, umzurühren, bis das Fett geschmolzen ist, und 2 Stunden, aber nicht länger, bei 100° C. zu trocknen.

Manchmal werden feste Fette, z. B. Talg, betrügerischerweise mit etwas Kalihydrat oder Kaliseife versetzt, indem sie dadurch die Fähigkeit erhalten, größere Quantitäten Wasser aufzunehmen. In diesem Falle läßt sich das Fett durch Trocknen auf 100° C. nicht wasserfrei erhalten, man bestimmt dann am besten den Gehalt an Fettsubstanz, Verunreinigungen und Alkali, und findet den Wassergehalt aus der Differenz.

Bestimmung des Gehaltes an Nichtfetten.

Zur Bestimmung der Nichtfette, d. i. der festen, fremden Substanzen, wie Hautfragmente, Pflanzenteile, Schmutz etc. werden 10—20 g Fett in einem Kölbchen mit Petroleumäther, Äther, Chloroform oder Benzol extrahiert und sodann durch ein vorher getrocknetes, tariertes Filter gegossen, welches man mit demselben Lösungsmittel so lange nachwäscht, bis ein Tropfen des Filtrates, auf Papier verdunstet, keinen Fettfleck hinterläßt. Dann trocknet man bei 100° C. und wägt. Erhält man beim Einäschern des Rückstandes eine größere Aschenmenge, so war die Probe mit einer anorganischen Substanz (Kreide, Ton etc.) versetzt, deren Natur nach den gewöhnlichen Methoden der qualitativen Analyse ermittelt wird, oder sie enthielt Seifen. Die letzteren können durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zersetzt werden, wonach sich die Fettsäuren ausäthern lassen.

Unter den Extraktionsmitteln ist, wenn keine bestimmten Gründe dagegen sprechen, dem Petroleumäther der Vorzug zu geben, weil derselbe das geringste Lösungsvermögen für harzartige Beimengungen etc. hat. Derselbe muß sorgfältig rektifiziert sein und darf keine über 80° C. siedenden Anteile enthalten. Er ist leicht rein und säurefrei zu erhalten und braucht vor der

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1901. 487.
[2]) Milchzeitung 1891. 20. 71.

Verwendung nicht getrocknet zu werden. Nördlinger erhielt damit aus Palmenkernen, Kokosschalen etc. ungefärbte Auszüge, während Äther gefärbte liefert.

Bleibt bei der Extraktion ein reichlicher, organischer Rückstand, so wird derselbe durch Befeuchten mit Jodlösung geprüft Tritt Blaufärbung ein, so sind stärkehaltige Substanzen (Stärkemehl, Mehl oder Kartoffelbrei) vorhanden, deren Gegenwart sich auch bei der mikroskopischen Untersuchung des Fettes verrät. Nach Chateau kann man den Nachweis auch so führen, daß man einen Teil des verdächtigen Fettes in einem Probier- oder Becherglase mit zwei Teilen säurehaltigen Wassers einige Minuten kocht, und in Wasser von 40° C. einstellt, so daß das Fett nicht zu rasch erkaltet, und die Verunreinigungen zu Boden sinken können. Setzt man sodann etwas Jodtinktur hinzu, so tritt sofort Blaufärbung ein.

Die stärkehaltigen Substanzen lassen sich durch Extraktion mit Chloroform etc. nicht leicht vollständig vom Fett befreien, so daß das Gewicht des getrockneten Rückstandes nach Abzug der Asche nicht genau dem Stärkegehalt entspricht. König empfiehlt (speziell für die Butteruntersuchung) zur quantitativen Bestimmung eines Stärkegehaltes, den mit Äther gewaschenen Rückstand zunächst mit kaltem Wasser zu behandeln, um leicht lösliche Stoffe (bei der Butter Milchzucker) zu entfernen, sodann zuerst mit Wasser bis zur Verkleisterung und darauf einige Zeit mit verdünnter Salzsäure zu kochen. Dadurch wird die Stärke in Dextrose übergeführt, dessen Quantität in gewöhnlicher Weise mit Fehlingscher Lösung bestimmt wird.

Wasserlösliche Bestandteile bleiben häufig schon bei der Extraktion mit Chloroform zurück und können durch Analyse des Rückstandes bestimmt werden (z. B. Kochsalz). Oder man entzieht sie dem Fett, indem man eine größere Menge desselben (50 bis 100 g) mit warmem Wasser schüttelt, wobei die festen Fette schmelzen. Man läßt dann in der Wärme ruhig stehen, bis sich die beiden Schichten vollständig getrennt haben. Tritt dies auch nach längerer Zeit nicht ein, sondern bleibt das Fett wenigstens zum Teile emulsionsartig verteilt, so sammelt man es durch Schütteln mit Äther. Die wäßrige Schicht wird sodann mittels des Scheidetrichters getrennt und untersucht.

Enthielt ein Öl von der Raffination herrührende Reste von Schwefelsäure, so findet sich diese in dem wässerigen Auszuge und kann durch Titration mit Natronlauge unter Zusatz von Methylorange als Indikator titriert werden. Zur Auffindung anderer

gelöster Substanzen dampft man die Lösung ein und untersucht den Rückstand.

Dem Fett beigemischte ätherische Öle treibt man durch Destillation mit Wasserdampf ab und bestimmt die Quantität dieses Zusatzes aus dem Gewichtsverluste. Das Destillat kann mit Äther ausgeschüttelt, der letztere abgedunstet, und der Rückstand qualitativ untersucht werden.

Bestimmung des Fettgehaltes.

Sind einem Fette größere Mengen fremder Substanzen beigemengt, so wird auch eine direkte Bestimmung des Fettgehaltes vorgenommen, die sich mit der Ermittelung des Gehaltes an festen Beimengungen (Nichtfetten) vereinigen läßt, indem man das dabei erhaltene Filtrat in einem gewogenen Gefäße abdunstet und den Rückstand trocknet und wägt.

Diese Bestimmung läßt sich jedoch besonders bei Gegenwart schleimiger oder stärkemehlhaltiger Substanzen weit bequemer und genauer durchführen, wenn man ca. 5 g des Fettes mit der 4- bis 6fachen Menge reinen, fein gemahlenen Gipses mischt, bei 100° C. trocknet und sodann in einen Extraktionsapparat bringt, wie deren zahlreiche für die Zwecke der Fettanalyse konstruiert worden sind.

Gebek hat bei der Untersuchung von Futtermitteln bei Anwendung von Gips differierende Resultate erhalten und schlägt die Anwendung spanischer Erde vor, und Macfarlane empfiehlt, wenn möglich die Substanz von Asbest aufsaugen zu lassen, und dann zu extrahieren.

Gantter[1]) verwendet statt des Gipses mit Petroleumäther extrahierten Sulfitstoff. Man bringt 3 g Sulfitstoff in ein Wägefläschchen, trocknet und wägt mit aufgesetztem Stöpsel. Dann bringt man 5 g Fett hinzu und trocknet durch $1^1/_2$ Stunden. Die Gewichtsabnahme entspricht dem Wassergehalt. Endlich bringt man zur Fettbestimmung in den Extraktionsapparat.

Zur Fettbestimmung haben sich der Extraktionsapparat von Soxhlet[2]) (Fig. 1) und die daneben abgebildete, leichter herzustellende Modifikation desselben (Fig. 2) vortrefflich bewährt.

Die zu extrahierende Substanz kommt in eine Hülse aus Filtrierpapier. Damit die Heberöffnung am Boden durch die Hülse nicht verschlossen werde, kann man dieselbe auf einen ringförmig

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 26. 677.

[2]) Dinglers polyt. Journ. 232. 461.

gebogenen Blechstreifen stellen. Die Hülse soll nicht ganz angefüllt werden; um zu verhüten, daß kleine Teilchen der Substanz weggeschlämmt werden, legt man noch etwas Baumwolle auf. Das Rohr *B* wird mittels eines Korkes in ein Kölbchen von ca. 250 ccm Inhalt eingesetzt, welches man vorher mit 150 ccm des Extraktionsmittels (Chloroform, Äther, Petroleumäther) beschickt hat, dann bringt man in den Extraktionscylinder so viel von derselben Flüssigkeit, bis sie durch den Heber abfließt, verbindet *A* mit einem Rückflußkühler und erwärmt das Kölbchen auf dem Wasserbade. Die Dämpfe der im Kölbchen befindlichen Flüssigkeit gelangen durch *B* und *C* nach *A* und auch zum Teil noch in den Kühler, wo sie kondensiert werden. Die Flüssigkeit

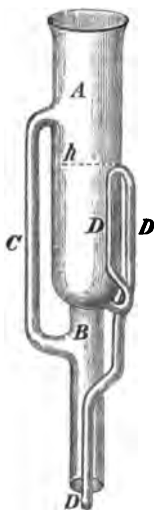


Fig. 1.



Fig. 2.

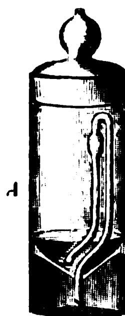


Fig. 3.

sammelt sich in *A* an, durchdringt die Substanz und erreicht endlich den Stand *h*, worauf sie durch *D* abgehebert und *A* völlig entleert wird, welcher Vorgang sich je nach der Stärke des Erwärmens in der Stunde etwa 20—30 mal wiederholt. Filter, auf welchen sich zu extrahierende Niederschläge befinden, werden zusammengebogen und in den Apparat gebracht.

R. Frühling[1]) hat den Soxhlet'schen Extraktionsapparat in zweckmäßiger Weise so abgeändert, daß ein bequemes Handhaben beim Füllen und ein genaues Wägen der Substanz vor und nach der Entfettung ermöglicht wird.

Der Apparat besteht aus einem Gefäße (Fig. 3) von der Form,

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1889. 242.

Größe und Glasstärke der üblichen Filtergläschen mit gut eingeschliffenem, leichtem Glasstopfen und trichterförmig vertieftem Boden.

Das Heberröhrchen des Soxhlet'schen Apparates ist in dieses Gefäß verlegt. Der kürzere, aufsteigende Schenkel des Hebers reicht bis unmittelbar auf die tiefste Stelle des Bodens, der längere, absteigende tritt eingeschmolzen aus dem Boden heraus und endet nach geringer Verlängerung mit schrägem Abschnitt.

Der Heber selbst liegt der Innenwand des Gefäßes fest und dicht an. Der aufsteigende Schenkel erhält zweckmäßig eine kleine Erweiterung an seinem oberen Teile, welche die Bestimmung hat, nach geschehenem, vollständigem Abheben der Fettlösung den Ätherfaden abzureißen. Die Wandung des Gefäßes setzt sich unterhalb des Bodens fort und bildet einen unten offenen Fuß, welcher dem Gefäße einen sicheren Stand vermittelt und gleichzeitig dem hervorstehenden Heberröhrchen als Schutz dient. Das Gefäß faßt bis zur oberen Heberbiegung 50 ccm, kann aber auch größer gemacht werden. Der andere Teil des Apparates ist das Glasgefäß *B* (Fig. 4), welches genau dem seines Heberröhrchens beraubten Soxhlet'schen Apparate gleicht. In den durch einen umgelegten Glasring verstärkten Kopf des Gefäßes *B* ist mittels eines hohlen und leichten Stopfens die Kühlröhre *C* ätherdicht eingeschliffen. Als Einlage wird ein Faltenfilter benutzt, welches um eine Probierröhre von passender Größe angedrückt und in *A* hineingeschoben wird. Der Filterrand soll die obere Biegung des Heberröhrchens um ein Geringes überragen.

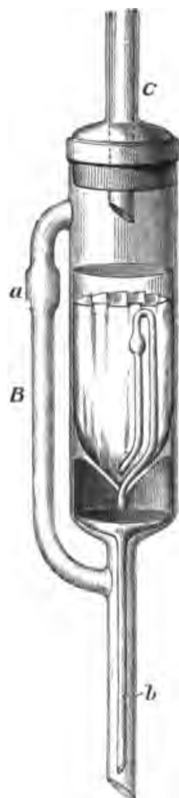


Fig 4.

Ist die Extraktion beendet, so nimmt man das Kölbchen mit der Fettlösung ab, destilliert den Petroleumäther ab und trocknet den Rückstand im Luftbade bei ca. 100° C. bis zur annähernden Gewichtskonstanz. Man darf dabei weder zu lange, noch bei einer zu hohen Temperatur trocknen, weil sich einerseits flüchtige Fettsäuren verflüchtigen können, andererseits aber eine Gewichtsvermehrung durch Oxydation eintreten kann (s. auch Kap. VII, und unter Ölsamen und Ölkuchen Kap. IX).

A. Philips[1]) hat, um bei der Siedetemperatur des Lösungs-

[1]) Berl. Ber. 1895. 28. 1475.

mittels Extraktionen vornehmen zu können, den Soxhletschen Apparat in der folgenden Weise modifiziert: Die Modifikation (Fig. 5) besteht aus einem inneren und einem äußeren Glasgefäß, welche bei *a* verschmolzen sind. In das innere Gefäß ist das dünne Heberrohr *b* eingeschmolzen. Die aus *c* kommenden Dämpfe durchstreichen das äußere Gefäß, treten durch die Löcher *d* in das innere Gefäß und dann in den Kühler, von wo die kondensierte Flüssigkeit auf die Substanz herabfließt. Durch die sie umgebenden Dämpfe wird die Flüssigkeit in dem inneren Gefäß stets auf der Siedetemperatur erhalten. — Der Apparat wird durch die Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in München geliefert.



Fig. 5.

Derselben Apparate kann man sich bedienen, wenn es sich um die Bestimmung des Fettgehaltes von Ölsamen, Ölkuchen oder anderer Produkte handelt. Dieselben werden im zerkleinerten Zustande extrahiert und wenn nötig vorher getrocknet (siehe Ölsamen und Ölkuchen).

Vorbereitung der Fette zur Analyse.

Den wichtigsten Teil der Analyse der Fette bildet die Untersuchung der von Wasser und Nichtfetten befreiten Fettsubstanz. In den meisten Fällen bestehen die Beimengungen nur aus Wasser und festen Substanzen, so daß ein Trocknen und Filtrieren zur Isolierung der Fettsubstanz hinreicht. Nur selten wird man ein Waschen mit warmem Wasser oder eine Destillation mit Wasserdampf zur Entfernung leicht flüchtiger Öle vorausgehen lassen müssen.

Das Trocknen und Filtrieren wird am besten in einem geräumigen Lufttrockenkasten vorgenommen (z. B. von 25 cm Höhe, 25 cm Breite und 15 cm Tiefe), welcher mit einem Thermoregulator, z. B. dem ganz vorzüglichen von Reichert[1]) versehen ist. Der verbesserte Reichertsche Thermoregulator (Fig. 6) hat folgende Einrichtung:

In ein unten zu dem Quecksilbergefäße *C* und oben zu einem zylindrischen Ansatze erweitertes Thermometerrohr ist das Gaszuflußrohr *A* luftdicht eingeschliffen. Dasselbe reicht bis an die Stelle, bei der die Erweiterung der Thermometerröhre beginnt,

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 34.

und hat bei *a* eine feine Öffnung. Das Gas strömt durch das an die zylindrische Erweiterung angeschmolzene Rohr *B* zum Brenner ab.

An die Thermometerröhre ist außerdem noch ein weiteres, durch die leicht bewegliche, eiserne Schraube *S* verschlossenes Rohr angesetzt.

Der Apparat wird samt einem Thermometer mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korkes in eine im Deckel des Luftbades angebrachte Öffnung eingesetzt.

Zur Einstellung auf eine bestimmte Temperatur wird das Rohr *A* so gedreht, daß es durch die Öffnung *a* mit *B* kommunizieren kann, und die Schraube *S* genügend weit aus dem Glasrohr herausgedreht, wodurch das Quecksilber im Thermometerrohre sinkt. Man beginnt zu heizen und dreht im Augenblicke, in welchem die gewünschte Temperatur erreicht ist, die Schraube *S* so lange in das Rohr hinein, bis das Quecksilber das untere Ende des Rohres *A* erreicht hat, was man an dem Kleinerwerden der Flamme bemerkt. Die Flamme wird jetzt so lange nur durch die kleine Öffnung *a* gespeist, bis die Temperatur im Kasten etwas gesunken ist und das Quecksilber das Ende des Rohres *A* wieder frei gemacht hat. Dann vergrößert sich die Flamme, wodurch die Temperatur um ein Geringes steigt, das Quecksilber dehnt sich wieder etwas aus, verschließt die Mündung von *A* neuerdings, und auf diese Weise wird der Stand des Quecksilbers und damit die Temperatur mit fast unmerklichen Schwankungen immer auf derselben Höhe gehalten. Sollte das Erhaltungsflämmchen für die beabsichtigte Temperatur zu groß sein, so kann es durch Drehen des Rohres *A* und einen dadurch bewirkten, teilweisen Verschluß von *a* beliebig verkleinert werden.

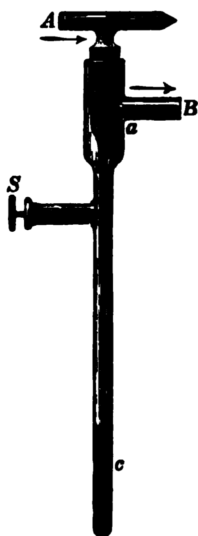


Fig. 6.
1/4 natürl. Größe.

Die Temperatur für das Filtrieren wird nicht zu hoch, etwa 20° C. über dem Schmelzpunkte des Fettes gewählt. Feste Fette, die viel Wasser enthalten, wie z. B. Butter, läßt man so lange im geschmolzenen Zustande stehen, bis sich das Wasser abgesetzt hat, und gießt dann das klare Fett in ein zweites Gefäß um, aus welchem es filtriert wird. Bevor man das Fett auf das trockene Filter aufgießt, läßt man dasselbe im Kasten vollkommen trocken werden.

Dieterich trocknet wasserhaltiges Bienenwachs durch Schmelzen mit entwässertem Glaubersalz und Filtrieren.

Sind einem Fette größere Mengen fester Substanzen beigemischt, so daß es nicht direkt filtrierbar ist, oder hat man das Fett erst aus Ölsamen, Ölkuchen etc. zu gewinnen, so entzieht man es dem Materiale durch Extraktion mit Petroleumäther, weniger gut mit Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform.



Fig. 7

Dazu bedient man sich der S. 82 zur quantitativen Fettbestimmung empfohlenen Extraktionsapparate, oder für größere Substanzmengen des Apparates Fig. 7, dessen Konstruktion aus der Zeichnung leicht verständlich ist. *a* ist ein mit einer Schnur oder einem Bande als schlechten Wärmeleitern umwundenes Bleirohr, bei *b* wird ein Rückflußkühler angesetzt.

Vorzügliche Extraktionsapparate für etwas größere Mengen von fetthaltigem Material liefern **Wegelin** u. **Hübner** in Halle a/S.

Gewinnung der in einem Fette enthaltenen, unlöslichen Fettsäuren für die Analyse.

Die aus den Fetten abgeschiedenen, unlöslichen Fettsäuren sind sehr häufig Gegenstand der Untersuchung. Man gewinnt sie z. B. in folgender Weise:

Eine hinreichende Fettmenge wird nach einer der S. 74 angeführten Vorschriften mit alkoholischer Kalilauge verseift, z. B. 50 g des Fettes mit 40 ccm Kalilauge von 1·4 spezifischem Gewichte und 40 ccm Alkohol. Nach erfolgter Verseifung setzt man für die angegebene Fettmenge einen Liter Wassers hinzu, kocht zur Vertreibung des Alkohols $^3/_4$ Stunden und zersetzt die erhaltene Seife mit verdünnter Schwefelsäure. Man kocht so lange, bis die Fettsäuren vollkommen klar aufschwimmen und keine weißen Partikelchen mehr zeigen. Dann läßt man erkalten. Erstarren die Fettsäuren, so durchsticht man den Kuchen mit dem

Glasstabe, läßt die saure Flüssigkeit abfließen, schmilzt die Fettsäuren noch zweimal mit Wasser um und trocknet sie endlich (de Schepper und Geitel). Bleiben die Fettsäuren flüssig, so bewirkt man die Trennung der wässerigen und öligen Schichte mittels eines Hebers oder Scheidetrichters.

Rascher und bequemer wird das Waschen der geschmolzenen oder flüssigen Fettsäuren in der Weise bewirkt, daß man das darunter stehende Wasser mittels der Saugpumpe abhebert. Dazu bedient man sich eines dickwandigen, etwa 2 Liter fassenden Kolbens (Fig. 8), welcher durch das Rohr *a* mit der Saugpumpe in Verbindung steht. An das Rohr *b* ist zunächst ein Gabelrohr angesteckt, dessen einer Schenkel mit dem rechtwinklig gebogenen Rohre *c* verbunden ist. Der horizontale Teil dieses Rohres ist kurz hinter der Biegung abgeschnitten. Über den anderen Schenkel



Fig. 8.

des Gabelrohres ist ein Kautschukschlauch *d* geschoben, den man mit den Fingern zudrückt, wenn man absaugen will. Man unterbricht das Absaugen in dem Momente, in welchem das Fett in *c* aufzusteigen beginnt, durch Öffnen des Schlauches *d*.

Vorausgesetzt, daß das Fett keine unverseifbaren Bestandteile enthält, kann man sich nach Geitel in folgender Weise davon überzeugen, daß auch nicht Spuren von Neutralfett der Verseifung entgangen sind, was besonders wichtig ist, wenn man den Erstarrungspunkt der Fettsäuren zu bestimmen hat.

2 g der Fettsäuren werden in 15 ccm heißen Alkohols gelöst und mit 15 ccm Ammoniak versetzt. Bei einigermaßen erheblichen Mengen Neutralfett trübt sich die Mischung. Ist die Ammoniakseifenlösung klar, so schichtet man sehr vorsichtig kalten Methylalkohol darauf. Bei Spuren von Fett entsteht noch eine

Trübung in Form eines Ringes an der Berührungsstelle. Bei Palmöl und dunkel gefärbten Fetten ist der letzte Teil der Probe nicht ausführbar, indem der Ring nicht zur Erscheinung kommt.

Das Abwägen für die Analyse.

Flüssige Fette können entweder direkt in die Gefäße hineingewogen werden, in welchen sie untersucht werden sollen, oder man wägt sie in Bechergläschen, Fläschchen oder Abwägegläschen (Fig. 9) (mit Ausguß *a*), welche man nicht direkt auf die Wage, sondern auf ein Uhrglas stellt, damit herabrinnende Tropfen die Wage nicht beschmutzen. Man gießt die nötige Quantität ab und wägt zurück. Mangold bedient sich zum bequemen Abwägen flüssiger Fette einer kleinen Pipette (Fig. 10), an deren Hals mittels zweier kurzer Schlauchstückchen ein durchbohrtes Uhrglas festgehalten wird, welches man auf das Becherglas auflegt, dem man das Öl entnehmen will. Das obere Ende der Pipette ist mit einer kleinen Kautschuktute verschlossen. Durch gelindes Zusammendrücken und Wiederauslassen derselben kann man eine kleine Menge der Flüssigkeit in die Pipette steigen lassen und dieselbe nach dem Herausheben durch Zusammendrücken ganz oder teilweise entleeren. Einen ähnlichen Apparat hat Hefelmann[1]) beschrieben. Schmalz- und Talgarten können in gleicher Weise abgewogen werden. Man füllt sie in geschmolzenem Zustande in ein Becherglas, läßt vollständig erkalten, wägt, schmilzt neuerdings, gießt die notwendige Menge ab und wägt nach dem völligen Erkalten zurück.

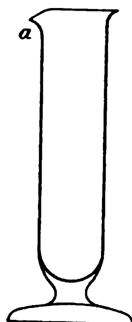
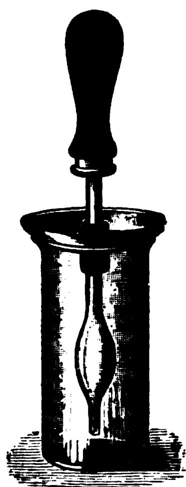


Fig. 9.


Fig. 10.

Zuweilen und zwar namentlich bei der Bestimmung der Jodzahl kann man sich bei flüssigen Fetten zum Abwägen gleichfalls eines Ölwägegläschens bedienen, mit welchem ein beiderseits offenes Glasröhrchen gewogen wird. Durch Verschließen der oberen Öffnung des Glasröhrchens mit dem Finger ist es möglich, kleine Ölmengen dem Wägegläschen zu entnehmen und dieselben in die Schüttelflasche etc., in welcher sie verarbeitet wer-

[1]) Chem.-Ztg. 15. 989.

den sollen, zu tropfen. Das Ölwägegläschen wird mit dem Glasröhrchen zurückgewogen. Feste Fette können in kleineren Mengen in der Weise abgewogen werden, daß man etwa erbsengroße Stückchen der Fette in einem Bechergläschen oder auf einem Uhrglase mit einem Glasstäbchen abwägt, dann mit Hilfe des Glasstäbchens einige Stückchen der Probe in das Gefäß bringt, in welchem das Fett verarbeitet werden soll und das Bechergläschen oder das Uhrglas mit dem Glasstabe und dem Reste des Fettes zurückwägt. Weiche Fette können zum Zwecke des Abwägens auch mit einem Glasstabe in gewogene, dünnwandige, beiderseits offene Glasröhrchen von etwa 4 cm Länge und 1 cm Weite gebracht und in diesen gewogen werden.

IV.

Methoden zur Ermittlung der physikalischen Eigenschaften der Fette.

Die folgenden physikalischen Eigenschaften der Fette können sehr häufig zu ihrer Unterscheidung und zur Beurteilung ihrer Reinheit und Verwendbarkeit dienen.

1. Die Konsistenz und Viskosität,
2. die Farbe,
3. das Aussehen unter dem Mikroskope,
4. das spezifische Gewicht,
5. der Schmelz- und Erstarrungspunkt,
6. das Lichtbrechungsvermögen,
7. das optische Drehungsvermögen,
8. das elektrische Leitungsvermögen,
9. die kritische Lösungstemperatur in Alkohol[1]) (Crismer),
10. die Verbrennungswärme[2]) (H. C. Shermann und J. F. Snell),
11. das kapillarimetrische Verhalten (Goppelsröder).

1. Bestimmung des Grades der Konsistenz und Viskosität.

Der Härtegrad fester Fette oder durch Kälte oder die Einwirkung von salpetriger Säure zum Erstarren gebrachter fetter Öle kann unter Umständen Anhaltspunkte zur Beurteilung dieser Produkte bieten.

[1]) Bull. assoc. 1895. 145.
[2]) Journ. of Amer. Chem. Soc. 1901. 164.

Serra Carpi[1]) kühlt fette Öle auf —20° C. ab und bestimmt die Härte nach drei Stunden, indem er ein zylindrisches, unten konisch zulaufendes Eisenstäbchen von 1 cm Länge und 2 mm Durchmesser so stark belastet, daß dasselbe vollständig in die Masse einsinkt. Bei bestem Olivenöl betrug der Druck 1700 g, bei geringeren Sorten stets über 1000 g, bei Baumwollensamenöl nur 25 g. Mischungen zeigten mittlere Werte.

Legler[2]) bestimmt die Härte der mit salpetriger Säure behandelten Öle in folgender Weise:

Ein Stück Verbrennungsrohr (Fig. 11) dient zur Aufnahme eines Glasstabes und einer Spiralfeder. An ersterem ist mittels einer Hülse ein Brettchen befestigt. Ferner ist der Glasstab an einer innerhalb des Rohres gelegenen Stelle zu einer Scheibe verdickt, welche zu seiner Führung dient, und mittels welcher er auf der Spiralfeder aufsitzt. Die Spannkraft der Feder ist so gewählt, daß 20—50 g Belastung einen deutlichen Ausschlag geben und andrerseits die Feder durch das Gewicht des Stabes allein noch nicht zu weit in das Rohr hineingedrückt wird. Der Glasstab endigt in eine stumpfe Spitze. Der Punkt, bis zu welchem der unbelastete Glasstab in das Rohr einsinkt, ist mit 0 bezeichnet, und von da nach oben eine Millimeterteilung angebracht. Die Elaïdinmasse wird aus 10 ccm Öl, 10 ccm 25 $^0/_0$ iger Salpetersäure und 1 g Kupferdraht bereitet. Man läßt einen Tag stehen und schmilzt zweimal durch Einstellen in warmes Wasser um. Dann bringt man die Spitze des in einem Stative befestigten Apparates mit der Oberfläche der Elaïdinschicht in Berührung, wobei der Nullpunkt der Skala mit dem oberen Rande der Hülse einsteht. Die Prüfung geschieht nun in der Weise, daß man an der Skala abliest, wie viele Millimeter der Stab innerhalb einer gewissen Zeit, z. B. einer Minute, eindringt, wenn man ein bestimmtes Gewicht aufsetzt.

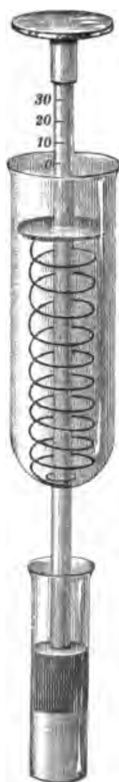


Fig. 11.

Brullé[3]) prüft Butter auf ähnliche Weise, und Kißling[4]) hat gleichfalls einen Apparat zur Konsistenzprüfung von Maschinenfetten konstruiert. Der letztere dient zur Bestimmung der Zeit, die

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 566.
[2]) Chem.-Ztg. 8. 1657.
[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. 717; Apparat nach Muenke D. R.-P. No. 32993.
[4]) Chem.-Ztg. 15. 1891. 298.

ein — je nach der Konsistenz des zu prüfenden Fettes — aus Messing, Zink oder Glas angefertigter, unten zugespitzter Stab braucht, um bis zu einer gewissen Tiefe in das Fett einzusinken. Nach Sohn[1]) erhält man nur dann vergleichbare Resultate, wenn man dafür Sorge trägt, daß der Stab genau vertikal steht und mit möglichst wenig Reibung gleitet, daß die Temperatur konstant ist, die Gefäße denselben Durchmesser haben, der Glasstab genau in der Mitte oder in stets derselben Entfernung vom Rande steht, und daß ferner das Material im Gefäße stets dieselbe Dicke der Schichte hat und endlich längere Zeit vor der Vornahme der Prüfung eingefüllt wurde.

Künkler[2]) hat einen Apparat zur Bestimmung der Konsistenz der Maschinenfette konstruiert, bei welchem das auf die Verwendungstemperatur gebrachte Fett durch einen 75 mm langen Kolben aus einem mit engerer Ausflußöffnung versehenen Rohr herausgepreßt wird. Man ermittelt die Zeit, welche bei bestimmter Belastung verfließt, bis der Kolben einen gewissen Weg durchlaufen hat.

Weit wichtiger ist die Bestimmung des Grades des Zähflüssigkeit oder Viskosität der Öle, welche der inneren Reibung proportional ist (vergl. auch „Schmieröle"). Er wird meist in der Weise ermittelt, daß man gleiche Volumina der zu vergleichenden Flüssigkeiten unter genau denselben Bedingungen durch eine enge Öffnung ausfließen läßt und die dazu notwendige Zeit bestimmt. Zu einem rohen Vergleiche zweier Öle genügt es, dieselben aus einem weiten, unten zu einem Auslaufrohr von etwa 2 mm innerer Lichtweite ausgezogenen Glasrohr von einer oberen bis zu einer unteren Marke ausfließen zu lassen. In ähnlicher Weise (mit einem Gefäße von 10 cm Höhe, 2 cm Weite und einer Ausflußröhre von 1·6 mm Durchmesser) hat Schübler[3]) die Konsistenz einer Anzahl von Ölen mit Wasser verglichen.

Die Zahl, welche man erhält, wenn man die Auslaufzeit des Öles (z. B. 1830″) durch die des Wassers von 20° C. (z. B. 9″) dividiert, heißt die spezifische Viskosität oder der Viskositätsgrad des Öles (Lamansky, Engler).

In der Praxis bezieht man die Viskosität auch mitunter auf Rüböl, indem man dessen Auslaufzeit bei 20° C. gleich 100 setzt. Aus einem Viskosimeter fließen z. B. 30 ccm Rüböl von 20° C. in

---

[1]) The Analyst 1893. 218.

[2]) Die Schmiermittel und ihre Untersuchung von A. Künkler, Mannheim 1893. Selbstverlag des Verfassers.

[3]) Muspratts Chemie. 3. Aufl. II. Bd. 1474.

396", 30 ccm eines Mineralöles bei 50° C. in 130" aus. Die Viskosität des letzteren bei 50° C. auf Rüböl bezogen ist sodann

$$\frac{130 \times 100}{396} = 32{\cdot}83.$$

Die folgende Übersicht bildet einen Auszug der Schübler-schen Tabelle:

Namen der Öle	Zum Ausfließen nötige Zeit in Sekunden bei		Viskositätsgrad bei	
	+ 15° R.	+ 7·5° R.	+ 15° R.	+ 7·5° R.
Ricinusöl	1830	3390	203·3	377·0
Olivenöl	195	284	21·6	31·5
Kohlrapsöl (Kolzaöl)	162	222	18·0	22·4
Winterrübsenöl	159	204	17·6	22·6
Bucheckernöl	158	237	17·5	26·3
Senföl (vom weißen Senf)	157	216	17·4	24·0
Mandelöl	150	209	16·6	23·3
Sommerrapsöl	148	205	16·4	22·7
Kohlrübenöl	142	200	15·8	22·2
Senföl (vom schwarzen Senf)	141	175	15·6	19·4
Sommerrübsenöl	136	198	15·1	22·0
Mohnöl	123	165	13·6	18·3
Leindotteröl	119	160	13·2	17·7
Sonnenblumenöl	114	148	12·6	16·4
Pflaumenkernöl	93	132	10·3	14·7
Walnußöl	88	106	9·7	11·8
Leinöl	88	104	9·7	11·5
Hanföl	87	107	9·6	11·9
Destilliertes Wasser	9	9	1·0	1·0

Zur genaueren Vergleichung des Viskositätsgrades zweier Flüssigkeiten sind mehrere Apparate konstruiert worden[1]), welche ihren Zweck mehr oder minder vollkommen erfüllen.

In Deutschland ist gegenwärtig fast ausschließlich der Apparat von C. Engler[2]) in Gebrauch, welchen C. Desaga in Heidelberg ausführt.

Die bei Anwendung von Apparaten verschiedener Konstruktion

[1]) Z. B. Dollfuß, Dinglers Journal 153. 231. — Vogel, ibid. 168. 267. — Fischer, ibid. 236. 487. — Lamansky, ibid. 248. 29. — Lepenau, Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 465.

[2]) Chem.-Ztg. 9. 189 u. Zeitschr. f. ang. Chem. 1892. 725.

oder auch von Apparaten derselben Konstruktion, aber von verschiedenen Dimensionen der einzelnen Teile gefundenen Viskositätsgrade differieren sehr von einander, auch hat die Temperatur, bei welcher gemessen wird, einen sehr großen Einfluß. Engler macht daher die folgenden genauen Vorschriften für die sämtlichen Dimensionen seines Apparates und die Versuchsbedingungen.

Das Gefäß zur Aufnahme des zu prüfenden Öles besteht in einer flachen, mittels Deckel A' zu verschließenden Kapsel A aus Messingblech, deren Formen und Dimensionen[1] auf beigefügter Skizze (Fig. 12 und 13) angegeben sind, und welche für genaue

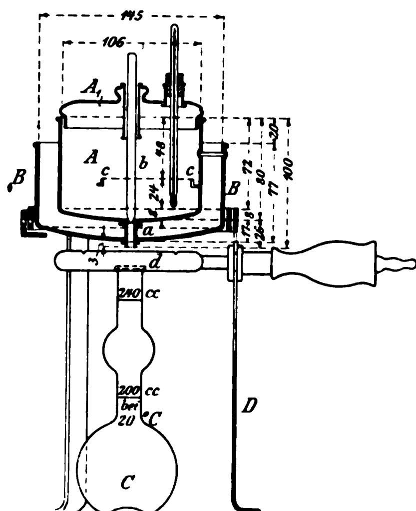


Fig. 12.


Fig. 13.

Bestimmungen innen vergoldet ist. An den nach unten ausgebauchten Boden schließt sich das genau 20 mm lange, oben 2·9 mm, unten 2·8 mm lichtweite Ausflußröhrchen *a* an. Dasselbe kann vermittels des unten schwach konisch zugespitzten Ventilstiftes *b* aus Hartholz verschlossen und geöffnet werden und muß für zu-

[1]) Die vorschriftsmäßig festgestellten Fehlergrenzen bei den wichtigsten der angegebenen Dimensionen sind: ± 0·01 mm bei der Weite des Ausflußröhrchens, ± 0·1 mm bei der Länge des Ausflußröhrchens, ± 0·3 mm bei der Höhe der Markenspitzen über der oberen Ausflußöffnung, ± 1 mm bei der Weite des Gefäßes und ± 1 mm bei der Höhe des zylindrischen Teiles des Gefäßes (von 24 mm). Für den Inhalt des Gefäßes bis zu den Markenspitzen beträgt die Fehlergrenze ± 4 ccm.

verlässige Bestimmungen aus Platin gefertigt sein, da Messing mit der Zeit durch die auslaufenden Öle angegriffen wird, namentlich wenn diese sauer sind. Drei Niveaumarken *c* sind in gleicher Höhe (32 mm) über der oberen Ausflußöffnung angebracht und dienen gleichzeitig zum Abmessen der Ölprobe und zur Beurteilung richtiger, horizontaler Aufstellung der Kapsel. Bis zu den Niveaumarken muß der Apparat 240 ccm fassen, was bei schwach ausgebauchter Form des Bodens unter Festhaltung der gegebenen Dimensionen der Fall ist. Das Thermometer *t* dient zum Ablesen der Temperatur des Versuchsöles. Die Kapsel *A* ist von einem oben offenen Mantel *BB* aus Messingblech umgeben, welcher zur Aufnahme eines Mineralöles behufs Erhitzung des Inhaltes von *A* bis auf Temperaturen von 150° C. dient. Damit die Öle sich während des Auslaufs nicht zu sehr abkühlen, muß dieser Mantel das ganze Auslaufsrohr *a* umhüllen; *t'* ist das Thermometer für die im Mantel befindliche Flüssigkeit. Ein Dreifuß dient als Träger des Ganzen. An demselben ist der Gasring *d* befestigt, mittels welchem durch mehrere Gasflämmchen das Öl auf die richtige Temperatur gebracht und darauf erhalten wird.[1]) Endlich ist unmittelbar unter dem Auslaufröhrchen ein Meßkolben *C* aufgestellt; derselbe zeigt an seinem Halse zwei Marken, die eine bei 200 ccm, die andere bei 240 ccm, und damit der Hals und somit der Auslaufsstrahl nicht zu lang werde, was die Genauigkeit des Versuches beeinträchtigen würde, ist eine Ausbauchung angeblasen. Die Versuche werden, wenn es sich nicht speziell um den Vergleich der Öle bei höheren Temperaturen handelt, immer bei genau 20° C. ausgeführt.

Aichung des Apparates. Man bestimmt die Zeit nach Sekunden, welche 200 ccm Wasser von 20° C. gebrauchen, um aus der bis zu den Niveauspitzen gefüllten Kapsel auszufließen. Zu diesem Behufe wird die Kapsel nacheinander mit etwas Äther oder Petroleumäther, dann mit Weingeist, zuletzt mit Wasser ausgespült, dabei die Ausflußröhre mittels einer Federfahne und eines kleinen Papierpfropfens gereinigt und der Ventilstift eingesetzt. Man mißt alsdann in dem Meßkolben genau 240 ccm Wasser ab, gießt es in die Kapsel, welche dadurch genau bis zu den Niveaumarken angefüllt sein muß, und bringt die Temperatur des Wassers auf 20° C. Dies geschieht dadurch, daß man das in dem äußeren Behälter *BB* befindliche Wasser oder schwere Mineralöl so lange

---

[1]) Als recht zweckmäßig könnte hier noch die Anbringung von Stellschrauben an dem Dreifuße, welcher das Viskosimeter aufnimmt, vorgeschlagen werden.

auf der gleichen Temperatur erhält, bis das innere Thermometer genau 20° C. zeigt und das äußere nur unmerklich davon differiert. Den Meßkolben trocknet man unterdessen aus, stellt ihn dann unter die Ausflußöffnung, zieht den Ventilstift aus und beobachtet auf einer Sekundenuhr, besser mittels eines genauen, $^1/_5$ Sekunde zeigenden Chronoskopes, die Zeit in Sekunden, welche verläuft, bis sich der Meßkolben zur Marke 200 ccm angefüllt hat. Vor dem Ablaufenlassen der Flüssigkeit hat man darauf zu achten, daß letztere sich völlig in Ruhe befinde, insbesondere darf sie von vorhergehendem Rühren nicht mehr in rotierender Bewegung sein. Ist der Apparat richtig gebaut, so beträgt die Auslaufzeit zwischen 50 und 52 Sekunden. Die genaue Zahl ist jedoch als Mittel von mindestens drei Bestimmungen, die nicht mehr als 0·4 Sekunden voneinander abweichen, zu ermitteln und diese ist dann = 1 zu setzen. Ganz genaue Bestimmungen müssen in einem Raume, dessen Temperatur nahezu 20° C. ist, ausgeführt werden.

Prüfung der Öle. Dabei ist aufs sorgfältigste darauf zu achten, daß alle Feuchtigkeit aus der inneren Kapsel entfernt ist, was durch Austrocknen und aufeinanderfolgendes Ausspülen mit Alkohol, Äther und Petroläther geschieht. Man spült dann den Apparat noch mit dem zu prüfenden Öle aus, füllt ihn bis zu den Niveaumarken damit an (nur dünne Öle lassen sich wie Wasser vermittels des Meßkolbens einmessen) und bringt die Temperatur durch Erhitzen des Wasser- oder Mineralölbades auf die gewünschte Höhe, auf welcher man vor dem Auslaufenlassen zwei bis drei Minuten lang erhält. Die genaue Einstellung des Niveaus auf die Niveaumarken erfolgt, insbesondere wenn die Viskosität bei höherer Temperatur ermittelt wird, erst nachdem das Öl nahezu die Versuchstemperatur angenommen hat. Das Anwärmen des Wasser- oder Mineralölbades erfolgt mit Hilfe des Kranzbrenners. Die Temperatur im Wasser oder Ölbade kann vor oder während des Ausfließens des Öles auch, falls sie etwas zu hoch sein sollte, durch Zusatz von etwas kaltem Wasser oder Mineralöl reguliert werden. Bei Viskositätsbestimmungen bei wesentlich höheren Temperaturen als der Zimmerwärme wird die Badtemperatur etwas höher als die Versuchstemperatur gehalten, bei Bestimmungen, welche unter der Zimmertemperatur liegen, wird sie ein wenig niedriger eingestellt. Der Unterschied zwischen der Temperatur des Versuchsöles und derjenigen des Bades steigert sich um so mehr, je höher die Versuchstemperatur ist. Bei einer Versuchstemperatur von 150° C. kann er 4°—5° C. betragen. Die Bestimmung der Auslaufszeit des Öles erfolgt dann genau wie bei der Aichung des Apparates. Die Versuchsöle dürfen kein Wasser

und keine suspendierten Bestandteile enthalten. Im letzteren Falle müssen sie vor der Prüfung durch ein trockenes Filter filtriert werden.

Bei Viskositätsbestimmungen bis zu 50° C. sollen die Abweichungen bei Kontrollversuchen mit demselben Öle höchstens ± 0·5 %, bei höheren Temperaturen höchstens ± 1·0 % betragen.

Bei Viskositätsbestimmungen mit kleinen Ölmengen kann man nach Holde eine für die Praxis genügende Genauigkeit erzielen, wenn man 45 ccm des Öles in das Viskosimeter bringt und die Auslaufszeit von 20 ccm ermittelt. Der Umrechnungskoëfficient auf die normale Viskosität ist unter diesen Umständen 7·24. L. Gans[1]) hat für verschiedene Ölmengen die Umrechnungsfaktoren ermittelt und folgende Werte gefunden:

für eine Füllung von 45 ccm Öl und den Ausfluß von 25 ccm den Faktor 5·55,
„ „ „ „ 50 „ „ „ „ „ „ 40 „ „ „ 3·62,
„ „ „ „ 60 „ „ „ „ „ „ 50 „ „ „ 2·79,
„ „ „ „ 120 „ „ „ „ „ „ 100 „ „ „ 1·65.

Ragosine[2]) hat vorgeschlagen, an dem Englerschen Viskosimeter ein besonderes Erwärmungsrohr aus Kupfer, eine Isolierbekleidung des Deckels, eine Durchbohrung des Deckels zur Sicherung des Luftzutritts und einen Draht zum Aufhängen des Stifts während des Ölausflusses anzubringen.

Zur gleichzeitigen Viskositätsbestimmung von vier Ölen hat Martens[3]) einen Apparat konstruiert, bei welchem vier Englersche Ausflußgefäße in einem großen Wasserbade vereinigt sind. Der Apparat hat sich in der k. Versuchsanstalt in Charlottenburg sehr gut bewährt.

Für Viskositätsbestimmungen bei höheren Temperaturen bis zu 220° C. wird in der k. Versuchsanstalt in Charlottenburg ein hart gelöteter Englerscher Apparat mit einem Dampfbad für Anilin (180° C.) oder Nitrobenzolfüllung (220° C.) verwendet.

Engler und Künkler[4]) haben für denselben Zweck ein „Viskosimeter zur Prüfung von Ölen bei konstanter Temperatur" konstruiert.

Der Apparat (Fig. 14), aus starkem Messingblech doppelwandig gearbeitet, ist achtseitig, 35 cm hoch und 20 cm breit. Er steht mit seinen vier Füßen *a* auf dem Ringe eines Dreifußes derart, daß die schrägen Seiten der Füße auf der inneren Kante

---

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 218.
[2]) Chem.-Ztg. 1901. 628.
[3]) D. Holde, Die Untersuchung der Schmiermittel etc. Berlin 1897. S. 52.
[4]) Dinglers polytechn. Journ. 276. 42.

des Ringes aufsitzen, wodurch beim Verschieben des Kastens auf den Füßen, die in ihrer Richtung mit den Niveaumarken des eingesetzten Viskosimeters korrespondieren, ein leichtes Einstellen der Flüssigkeit ins Niveau ermöglicht ist. Auf dem Boden ist, um die durch einen Bunsenbrenner zugeführte Wärme möglichst nach innen zu leiten, der kupferne Heizboden *b* mit einer starken Wölbung in der Mitte für die Bunsenflamme aufgeschraubt und durch eine dazwischengelegte Asbestplatte möglichst isoliert. Über der Wölbung des Bodens steht das Fußgestell *c* und auf diesem zwischen seitlichen Stützen *d* das Meßgefäß *e*, welches durch die doppelte

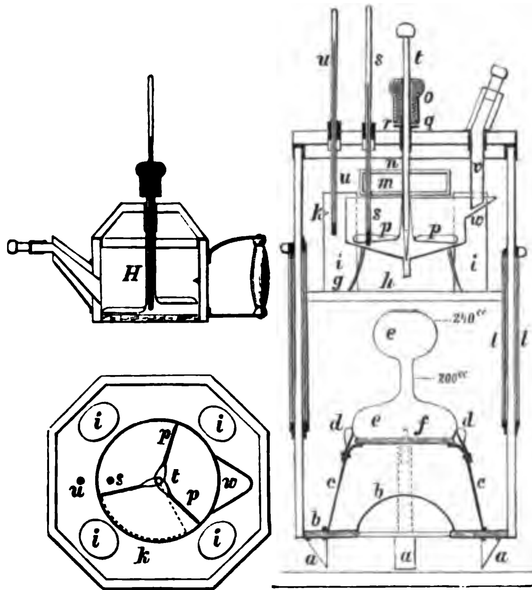


Fig. 14.

Asbestscheibe *f* vor direkter Wärmestrahlung des Heizbodens geschützt ist. Über dem Meßgefäße liegt auf einem schmalen Kranze der den Apparat in zwei Teile trennende Zwischenboden *g* mit der Öffnung *h* für den ausfließenden Flüssigkeitsstrahl und den vier ovalen Steigröhren *i*, welche bis an den oberen Rand des mit vier Füßen auf dem Zwischenboden *g* stehenden Viskosimeters *k* reichen. Zwei lange, am unteren Teil einander gegenüber liegende Fenster mit doppelten Scheiben *l* lassen das Ausfließen der Flüssigkeit beobachten, während zwei kleinere, an anderen Seiten des Apparates liegende Fenster *m* am oberen Teile einen Einblick in das Viskosimeter zur Beobachtung der Niveau-

marken gestatten. In der Mitte des Deckels, in welchen zur Erhellung des oberen Teils des Apparates ebenfalls Scheiben eingesetzt sind, befindet sich ein Rührwerk, das heraufgezogen und herabgelassen werden kann. Dasselbe besteht aus der Röhre *n*, dem an ihrem oberen Teile befestigten Knopfe *o* zum Umdrehen und den drei Rührarmen *p*. Heruntergelassen liegt das Rührwerk mit dem Knopfe *o* auf einer an dem Deckel befestigten Scheibe *q* auf, aus welcher ein Drittel ausgeschnitten ist. In diesen Ausschnitt hängt eine an dem Knopfe befestigte Nase herab, die beim Drehen des Knopfes an die Seiten des Ausschnitts anschlägt, so daß das Rührwerk nur etwa $^1/_3$Drehung machen und das Thermometer *s* nicht treffen kann. Eine zweite an der Röhre *n* sitzende und beim Heraufziehen und Herunterlassen des Rührwerks durch einen Schlitz des Deckels gehende Nase verhindert, auf die an dem Deckel befestigte Scheibe *q* aufgelegt, das Herabfallen des in die Höhe gezogenen Rührwerkes. Durch das Rührwerk hindurch geht der ebenfalls mit einem Holzknopf versehene, die Ausflußöffnung verschließende Stift *t*, so daß sich das Rührwerk um ihn dreht. Ein zweites Thermometer *u* hängt mit seinem Quecksilbergefäße zur Seite des Viskosimeters. Ferner ist in dem Deckel der doppelwandige Trichter *v* eingesetzt, der mit seinem unteren Ende bis in den breiten Ausguß *w* des Viskosimeters reicht. Mittels eines an der Seite des Apparates angebrachten Lotes stellt man diesen senkrecht und die Flüssigkeit ins Niveau.

Zum Erwärmen des in das Viskosimeter einzugießenden Öles dient die doppelwandige Kanne mit in den Boden eingelegter Asbestscheibe und Rührwerk, durch welches das sich mitdrehende Thermometer in die Flüssigkeit reicht.

Gebrauchsanweisung: Man setzt das Fußgestell mit den Asbestscheiben auf den Boden des Apparates, auf dieses das Meßgefäß, legt dann den Zwischenboden mit dem darauf stehenden Viskosimeter ein und setzt den Deckel fest auf, wobei zu beachten ist, daß Zwischenboden, Viskosimeter und Deckel mit ihren Strichmarken nach der an ihrer oberen Kante ebenfalls markierten Seite des Apparates gelegt werden. Das die Temperatur der Luft anzeigende Thermometer läßt man so weit in den Apparat hinabreichen, daß sein Quecksilbergefäß zur Seite des Viskosimeters steht, während das in die Flüssigkeit tauchende Thermometer bis nahe auf den Boden des Viskosimeters reichen soll. Der Trichter mit aufgesetztem Deckel wird eingesetzt, das Rührwerk heruntergelassen und die Ausflußöffnung mit dem durch das Rührwerk hindurchgeführten Stift verschlossen. Nun wird der Apparat mittels des Lotes senkrecht auf einen Dreifuß gestellt und zunächst

mit stärkerer Flamme auf etwa $^4/_5$ der gewünschten Temperaturgrade erwärmt, dann mit immer schwächerer Flamme, bis die betreffende Temperatur allmählich erreicht ist und konstant bleibt. Dabei ist lediglich das außerhalb des Viskosimeters befindliche Thermometer maßgebend. Inzwischen hat man das fast bis zu den Niveaumarken in die Kanne eingefüllte Öl unter Drehen des Knopfes in der Richtung des darauf markierten Pfeiles mit mäßiger Flamme bis auf die gewünschte Temperatur erwärmt und dann so viel Öl zu- oder abgegossen, daß dasselbe gerade bis zu den Niveaumarken reicht. Ist die Temperatur im Kasten konstant geworden, so erwärmt man wiederum das durch die Manipulation mit der Kanne kälter gewordene Öl auf die betreffende Temperatur, gießt es rasch durch den Trichter, läßt gut auslaufen und verschließt den Trichter wieder. Nun überzeugt man sich, ob das Öl im Niveau und bis zu den Marken steht, dreht das Rührwerk um, wobei man, wie auch beim nachherigen Aufziehen des Rührwerks, den Verschlußstift festhält, und sieht, ob die Temperatur des Öles die richtige ist. Alsdann zieht man das Rührwerk in die Höhe, zieht den Verschlußstift heraus, verschließt den Knopf des Rührwerks durch einen Stift oder Kork und beobachtet, in welcher Zeit, vom Herausziehen des Stiftes an gerechnet, das Meßgefäß bis zur Marke 200 ccm gefüllt wird. Das Öl gießt man zweckmäßig mit einer um $^1/_4{}^0$ bis $^1/_2{}^0$ höheren Temperatur in das Viskosimeter. Hat das bereits eingegossene Öl eine zu hohe oder zu niedere Temperatur, so kann dieselbe durch Steigern oder Sinkenlassen der Lufttemperatur im Apparate reguliert werden.

Nach einem ähnlichen Prinzip ist das Viskosimeter von Martens[1]) konstruiert.

In England wird Redwoods Viskosimeter benutzt.[2]) Dasselbe besteht aus dem versilberten Kupferzylinder *C* (Fig. 15) von ca. $1^7/_8$ engl. Zoll Durchmesser und $3^1/_2$ Zoll Tiefe. In den Boden ist ein Auslauf aus Achat eingesetzt, in dessen becherförmige Vertiefung ein versilberter, von einem Draht *E* gehaltener Messingknopf paßt. Die Spitze des rechtwinkelig gebogenen Drahtes *F* dient als Marke beim Einfüllen. Das in das Öl eingetauchte Thermometer wird von einer Klammer gehalten, welche auch den Draht *E* trägt. Das Gefäß *C* ist von dem Kupfermantel *J* umgeben. An denselben ist seitlich das unten geschlossene Rohr *K* angesetzt, mittels dessen die zwischen Mantel und Ölgefäß befindliche Flüssig-

---

[1]) Mitteilungen aus d. Königl. Techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1889. Ergänzungsh. V. S. 6.

[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886. 126.

keit auf die gewünschte Temperatur gebracht werden kann. Die gleichmäßige Verteilung der Wärme wird durch einen Rührer bewirkt, den man mittels der Handhabe *H* in Bewegung setzt. Die Temperatur der Flüssigkeit wird mittels des Thermometers *T'* kontrolliert.

Zum Gebrauche füllt man den Kupfermantel mit Wasser, wenn man die Viskosität bei einer unter 95° C. liegenden Temperatur messen will, sonst mit Mineralöl. Man erwärmt sowohl diese Flüssigkeit als auch das zu prüfende, vorher gereinigte und getrocknete Öl auf die gewünschte Temperatur und gießt das Öl in *C* genau bis zur Marke ein. Man stellt dann ein enghalsiges 50 ccm-Kölbchen in ein Gefäß, welches mit einer auf die Versuchstemperatur erwärmten Flüssigkeit gefüllt ist, und bringt seine Mündung unter den Auslauf des Viskosimeters. Hierauf hebt man den Knopf und zählt die Sekunden, welche zur Füllung des 50 ccm-Kölbchens notwendig sind.

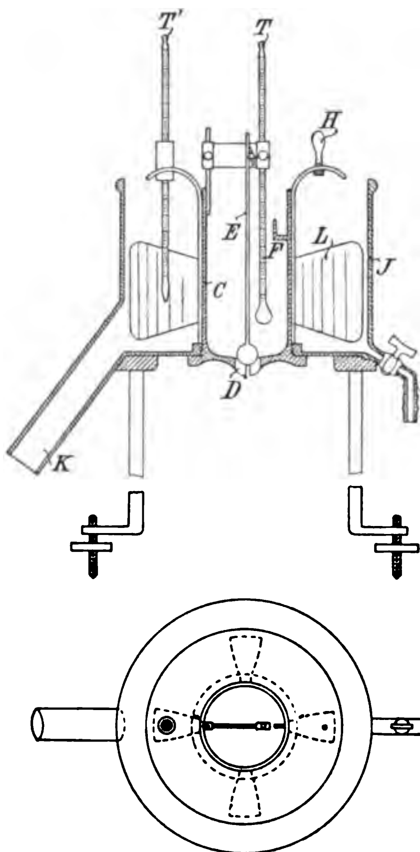


Fig. 15.

Bei der Viskositätsbestimmung von Schmierölen herrscht im allgemeinen das Prinzip, daß die Öle nahe bei jener Temperatur geprüft werden, auf welche sie sich bei ihrer Verwendung erwärmen. Maschinen-Schmieröle werden häufig bei 50° C., Zylinderöle bei 150° C. geprüft.

In neuerer Zeit wurde für Viskositätsbestimmungen von Mineralölen von einigen Seiten, insbesondere von R. Wischin[1]) das Lamansky-Nobelsche Viskosimeter, bei welchem der Ausfluß des Öles unter konstantem Druck erfolgt, empfohlen.

---

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1897. 75 u. 89.

Der Apparat (Fig. 16 und 17), dessen Dimensionen in der zweiten Abbildung eingezeichnet sind, besteht aus einem messingenen, zylindrischen Gefäße *w*, welches ein durch direkten Dampf heizbares Wasserbad vorstellt, das oben fest verschlossen ist, und durch dessen Deckel ein Dampfrohr führt, welches am Boden des Gefäßes kreisförmig gebogen und mit Löchern versehen ist, damit der zugeführte Dampf in das Wasser frei austreten kann. Außerdem befindet sich im Deckel des Wasserbades noch eine Öffnung zum Eingießen von Wasser, eine andere zur Einführung eines durch die Bohrung eines Korkes gehenden Thermometers *t* und zwei durch Öl dichtbare Öffnungen *o*, die als Führungen für einen Mischer *m* dienen, durch dessen Auf- und Abbewegen bei gleichzeitigem Dampfeintritte eine ganz gleichmäßige Erwärmung des Wasserbades ermöglicht wird. Ein Abflußrohr *a* dient zur Abführung des überschüssigen, durch Kondensation des Dampfes erzeugten Wassers. Der Ölbehälter *g* ist in der Mitte des festverbundenen Deckels ebenfalls fest verbunden eingesetzt. Er besteht aus einem zylindrischen Gefäße, welches unten konisch ausläuft und durch das Rohr *r* mit dem Boden des Wasserbades fest verbunden ist. An der Mündung dieses Rohres läßt sich in ein Gewinde ein durchlochtes Metallstück einschrauben, dessen Öffnung sich durch den Schieber *h*, dessen Ansicht in *D* wiedergegeben ist, schließen und öffnen läßt. Auf den Ölbehälter läßt sich ein Metalldeckel luftdicht aufschrauben, wie es in der Abbildung *C* veranschaulicht ist, der in der Mitte eine Öffnung für ein Thermometer zur Kontrolle der Öltemperatur trägt und außerdem noch das Röhrchen *c* eingepaßt hat, welches unten schief abgeschnitten und oben durch einen kleinen Korkstöpsel verschließbar ist, oder einen Schraubenverschluß besitzt. Dieses Röhrchen, welches während des Versuches offen ist, dient zur Erhaltung des konstanten Druckes, der durch Einsaugen von Luft ermöglicht wird.

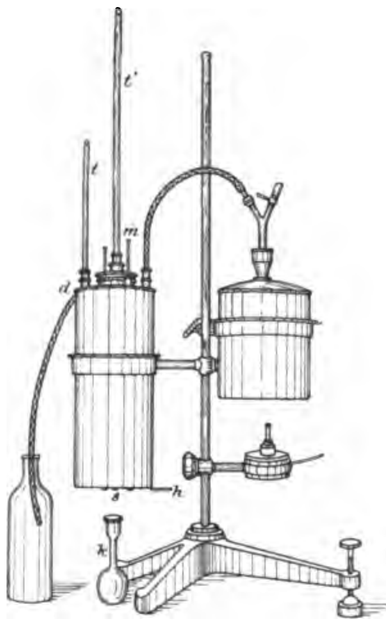


Fig. 16.

Der ganze Apparat wird auf ein geeignetes Stativ montiert und der nötige Dampf entweder durch eine Dampfleitung oder, falls eine solche nicht vorhanden ist, aus einem kleinen, ebenfalls am Stativ aufmontierten Dampfkessel *V* zugeführt.

Zum Zwecke der Bestimmung der Ausflußdauer von 100 ccm destillierten Wassers bei 50° C. wird das Wasserbad mit Wasser

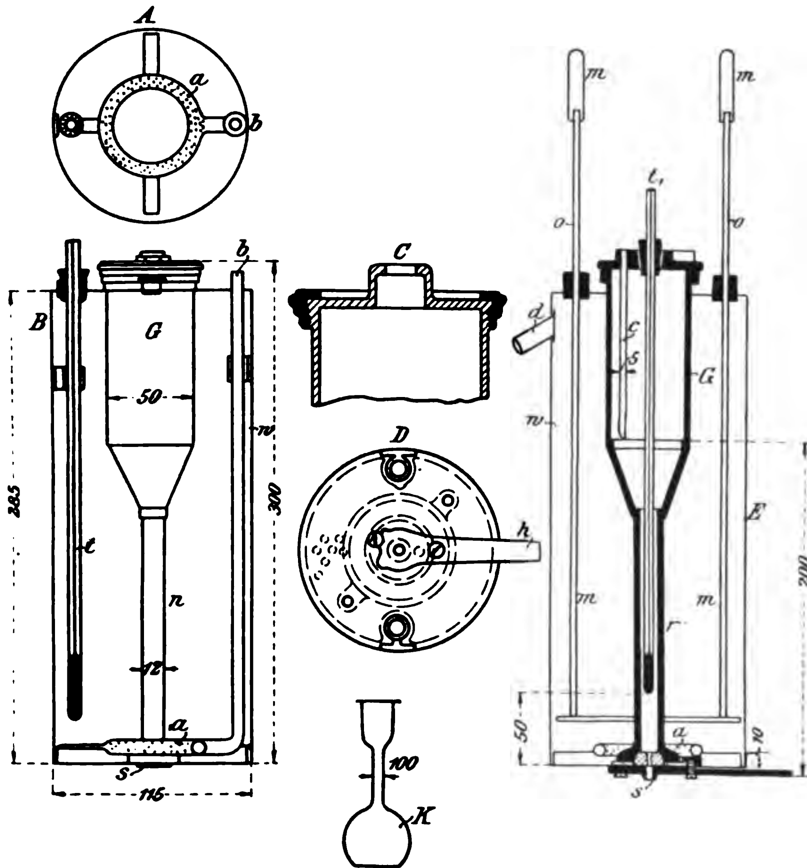


Fig. 17.

gefüllt, durch Einlassen von Dampf und Auf- und Abbewegen des Rührers auf genau 50° C. erwärmt, sodann wird das Ölgefäß mit Wasser von 50° C. gefüllt (wobei der Schieber geschlossen sein muß), das Thermometer in die Mittelöffnung des Deckels eingesetzt und bei offenem Röhrchen der Schieber geöffnet. Der Ausfluß erfolgt unter konstantem Druck, indem während des Ausfließens

Luft durch das Röhrchen *c* eingesaugt wird. In das unter dem Apparate befindliche Kölbchen *k* läßt man nun bis 100 ccm Wasser einfließen und bestimmt mit Hilfe einer Sekundenuhr die Zeit, welche hierzu nötig ist. Die Ausflußöffnung soll derart gebohrt sein, daß diese Zeit möglichst genau 60 Sekunden beträgt.[1]) Die Ausflußzeit dieser 100 ccm Wasser gibt wie beim Englerschen Apparate den Koëfficienten an, durch den bei Viskositätsbestimmungen die Ausflußzeit des Versuchsöles dividiert werden muß, um die Viskosität zu finden.

Bei der Viskositätsbestimmung von Ölen verfährt man in derselben Weise, wobei man das Versuchsöl, nachdem das Wasserbad auf die gewünschte Temperatur vorgewärmt wurde, in einem geeigneten Gefäße auf eine um 1⁰—2⁰ höhere Temperatur als die Versuchstemperatur bringt und sodann in den Apparat eingießt.

Da der Druck ein konstanter ist, können während eines Versuches z. B. bei sehr viskosen Ölen Kontrollbestimmungen in der Weise ausgeführt werden, daß man zweimal bloß 50 ccm ausfließen läßt und die gefundenen Werte mit zwei multipliziert. Die mit dem Apparate bestimmten Ausflußzeiten variieren selten um mehr als eine halbe Sekunde.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse einiger vergleichender Versuche mit dem Englerschen und Lamansky-Nobelschen Apparate.

Ölsorte	Versuchstemperatur	Viskosität nach Engler	Viskosität nach Lamansky-Nobel
Spindelöl 0·8986	20⁰ C.	12·2	14·8
Spindelöl 0·8986	50⁰ C.	2·5	4·0
Maschinenöl 0·9085	20⁰ C.	42·8	48·8
Maschinenöl 0·9085	50⁰ C.	5·7	8·4
Zylinderöl 0·9155	50⁰ C.	12·4	16·4

Von einigen kleinen Mängeln, welche der Lamansky-Nobelsche Apparat besitzt (wie z. B., daß er kein Lot zur Einstellung hat, daß der gegenwärtige Verschluß nicht ganz zuverlässig ist, daß das Thermometer verhältnismäßig lang sein muß, und daß er

[1]) R. Wischin schlägt vor, die Ausflußöffnung so groß zu wählen, daß die Ausflußzeit des Wassers nur 30—40 Sekunden beträgt.

infolge seiner Höhendimensionen nicht besonders kompendiös ist), abgesehen, wird er auch von L. Singer[1]) empfohlen.

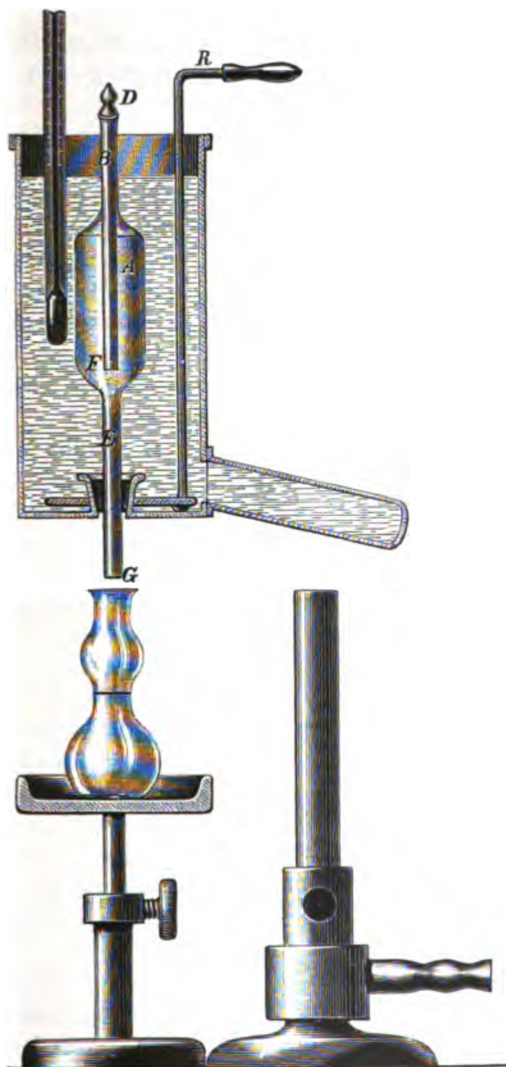


Fig. 18.

Zur Bestimmung der Viskosität bei gewöhnlicher und bei höheren Temperaturen ist auch das Reischauersche Viskosimeter in der von Schmid[2]) (Fig. 18) empfohlenen Abänderung geeignet.

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1897. 245.
[2]) Chem.-Ztg. 9. 1514.

Dieses Viskosimeter, bei welchem das Öl gleichfalls unter konstantem Druck abfließt, besteht aus einem Gefäße *A* von 40 bis 50 ccm Inhalt, an welches die Ausflußröhre *E* angeschmolzen ist. In dieses Gefäß ragt ferner die mit einem Glasstöpsel verschließbare Röhre *B* hinein. Die Entfernung von *F* bis *G* beträgt 10 cm.

Zur Füllung des Viskosimeters wird der Stöpsel desselben entfernt, das Ende *D* in das Öl getaucht, das Öl eingesaugt, bei *D* wieder geschlossen und das Viskosimeter dann umgekehrt. Der Apparat wird nun in eine umgekehrte, tubulierte Glasglocke mittels Kautschukstopfens so eingesetzt, daß das Ende von *E* unten herausragt, und das Gefäß wird mit Wasser gefüllt, welches auf 20° C. erhalten wird. Dann wird der Glasstöpsel gelüftet, und nachdem in *F* die erste Luftblase aufgestiegen ist, ein 25 ccm haltendes Kölbchen untergeschoben und die Zeit bis zur Füllung desselben beobachtet. Diese Zeit wird für Rüböl gleich 100 gesetzt. Statt der Glasglocke ist in der Figur ein Kupfergefäß gezeichnet, welches bei Bestimmung der Viskosität bei über 100° C. liegenden Temperaturen zur Verwendung kommt. Dasselbe wird mit hochsiedendem Mineralöl gefüllt und in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise geheizt. *R* ist ein Rührer, dessen untere Scheibe die Form eines nicht ganz geschlossenen Ringes hat.

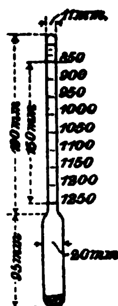


Fig. 19.

Ein Apparat, der besonders zu Viskositätsbestimmungen geeignet ist, wenn nur kleine Ölmengen zu beschaffen sind, wie sie beispielsweise bei der Bestimmung von Mineralöl in fettem Öl in dem unverseifbaren Anteile erhalten werden, ist von A. Künkler[1]) konstruiert worden.

Lunge[2]) benutzt zur Bestimmung der Viskosität bei Ölen von großer Zähflüssigkeit, bei denen das Englersche Viskosimeter bei gewöhnlicher Temperatur schon versagt, einen Ölprüfer (Fig. 19).

Als Maß für die Zähflüssigkeit wird bei demselben die Zeit des Einsinkens des Apparates bis zu einem bestimmten, oberhalb des spezifischen Gewichtes der Flüssigkeit liegenden Punkte genommen. Zu nahe an das wirkliche, spezifische Gewicht darf hierbei nicht gegangen werden, weil sonst das Einsinken zuletzt viel zu langsam erfolgt, und der Augenblick, wo es beendigt ist, nicht genau bestimmt werden kann.

---

[1]) Dinglers polytechn. Journ. 290. 281.

[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 189.

Das zu prüfende Öl wird in einen Aräometerzylinder gebracht, und dieser in ein großes Gefäß gestellt, das etwa 10 Liter Wasser enthält, und dessen Temperatur deshalb ohne Schwierigkeit während der Versuchsdauer konstant erhalten werden kann. Der Inhalt des Zylinders wird mit einem unten ringförmig gebogenen Drahte gut durchgemischt, bis er die Temperatur des Wassermantels erreicht hat. (Es sei bemerkt, daß bei diesen Bestimmungen ebenso wie bei den anderen Viskositätsbestimmungen sehr genaue Thermometer benutzt werden müssen, da $^1/_4{}^0$ Temperaturunterschied schon bedeutende Differenzen ergibt.) Als Endpunkt des Einsinkens wurde von Lunge die Marke 0·975 angenommen. Zur Prüfung selbst hält man das Instrument so, daß sein Boden die Oberfläche der Flüssigkeit eben berührt, und beobachtet mit der Sekundenuhr die Zeit, welche verfließt, bis das Instrument an der Marke — also nach Lunge bei 0·975 — angekommen ist. Sollte sich beim Einsinken das Instrument schief stellen, so kann man es, ohne die Genauigkeit zu vermindern, durch einen leichten Seitendruck gerade richten. Man vernachlässigt bei der Benutzung des „Ölprüfers" die erste Beobachtung und benutzt nur das Mittel aus den folgenden, weil bei der ersten Beobachtung das trockene Instrument zur Verwendung kam. Vor jeder Beobachtung läßt man das Instrument etwas abtropfen.

Als Normalflüssigkeit zur Aichung des Ölprüfers empfiehlt Lunge gereinigtes Ricinusöl.

Von anderen Apparaten zur Bestimmung der Konsistenz und Viskosität seien noch das von N. Wender[1]) konstruierte „Fluidometer", ein von Weiß[2]) durch das deutsche Reichspatent 81265 geschützter Konsistenzmesser und ein von Killing[3]) insbesondere zur Prüfung von Butter und Margarine empfohlener Apparat erwähnt.

Ein von Jones[4]) zur Bestimmung der Viskosität von Flüssigkeiten ausgearbeitetes Verfahren beruht darauf, daß die Geschwindigkeit gemessen wird, mit welcher kleine Kugeln einer fremden Substanz unter dem Einflusse der Schwerkraft sich durch die betreffende Flüssigkeit hindurch bewegen.

Der Viskositätsgrad wird vornehmlich ermittelt, um ein Urteil über die Verwendbarkeit eines Öles als Schmieröl zu gewinnen. Engler hat als untere Grenze für die Brauchbarkeit eines Öles

---

[1]) Chem.-Ztg. 1895. XIX. 856.
[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1896. 168.
[3]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1894. 643.
[4]) Chem.-Ztg. 1894. XVIII. 292.

zu diesem Zwecke den Viskositätsgrad 2·6 bei 20° C. und Wasser = 1 angegeben.

2. Spektroskopische Untersuchung.

Das unbewaffnete Auge findet keine charakteristischen Unterschiede in der meist weißlichen oder gelblichen Farbe der Fette und Öle. Analysiert man diese Färbungen mit Hilfe des Spektroskopes etwas genauer, so erhält man oft recht charakteristische Spektren, die freilich nicht der Fettsubstanz, sondern den sie begleitenden, aus den Pflanzen stammenden, geringen Mengen von Farbstoffen zuzuschreiben sind und zuweilen zur Unterscheidung einzelner Öle dienen können.

Doumer teilt die Öle nach ihrem spektroskopischen Verhalten ein in solche, welche das Chlorophyllspektrum zeigen (Olivenöl, Hanföl, Nußöl), solche, welche kein charakteristisches Spektrum geben (Ricinusöl, Mandelöl, Schmalzöl), solche, welche die chemisch wirksamen Strahlen des Spektrums absorbieren (Rüböl, Leinöl, Senföl), und in solche mit verschiedenen Spektren (Sesamöl, Arachisöl, Mohnöl, Baumwollsamenöl).

3. Mikroskopische Untersuchung.

Die mikroskopische Prüfung ist wiederholt zur Unterscheidung von festen Fetten und zur Erkennung von Verfälschungen vorgeschlagen worden. Man löst das Fett in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Petroleumäther auf und läßt einen Tropfen der Lösung auf dem Objektglas verdunsten. Nach Long[1]) gibt Chloroform die besten Resultate. Butterfett, Rindertalg, Hammeltalg, Schweinefett geben charakteristische Kristallisationen. Doch hat diese Untersuchungsmethode, obwohl sie von Taylor, Brown, Hehner und Angell, Mylius, Skalweit, Wiley u. a. warm empfohlen wurde, bisher verhältnismäßig wenig Eingang gefunden. Besonders charakteristisch ist das Aussehen der Fettkristalle im Polarisations-Mikroskope.

4. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Flüssige Fette. Das spezifische Gewicht der Öle wird genau so wie dasjenige anderer Flüssigkeiten mit dem Piknometer,

---

1) Bull. of the Chicago Ass. of Sciences 1885. I. No. VII.

Aräometer oder der hydrostatischen Wage bestimmt, doch ist die letztgenannte Methode nur für dünnflüssige Fette geeignet.

Von den Piknometern können für leichtflüssige Öle zweckmäßig solche mit massivem Kapillarröhrenstöpsel oder solche mit eingeschliffenem Thermometer Verwendung finden. Für dickflüssige Öle eignen sich Piknometer mit Steigrohr und Thermometer[1]) (Fig. 20). Dieselben werden erst mit destilliertem Wasser von bekannter Zimmertemperatur gewogen und das Gewicht des Wassers auf das gleiche Volumen bei 4° C. umgerechnet. Hierauf wird das zu untersuchende Öl in das reine, getrocknete Piknometer gefüllt. Hierbei muß das Öl eine etwas unter 15° C. liegende Temperatur besitzen, damit es nach Annahme der Temperatur des Wasserbades (von 15° C.), in welches es gebracht wird, das Steigrohr vollständig ausfüllt. Wenn die Temperatur des Öles

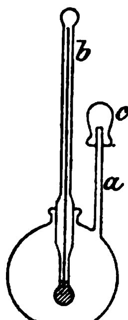
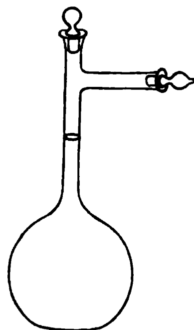


Fig. 20.


Fig. 21.

konstant geworden ist und das Steigrohr *a* gefüllt erscheint, wird die Kappe *C* über dasselbe gesetzt und das Piknometer, nachdem es abgetrocknet worden ist, gewogen. Bemerkt sei noch, daß das Öl im Piknometer keine Luftblasen enthalten darf, und daß das gefüllte Piknometer nur am Halse angefaßt werden darf, damit sich das Öl in demselben nicht erwärmt.

Brühl[2]) bestimmt das spezifische Gewicht zähflüssiger Substanzen mittels eines Flaschenpiknometers von etwa 2 cm Halsweite, welches einen seitlichen Ansatz trägt. (Fig. 21.) Beide Öffnungen sind durch eingeschliffene Stöpsel verschließbar. Man füllt die Substanz mittels einer rasch wirkenden Saugpumpe in eine Glaspipette mit weitem Ablaufrohr, schiebt ein 2 cm langes Kautschukrohr über den vertikalen Hals des Piknometers, steckt

[1]) D. Holde, Die Untersuchung der Schmiermittel. Berlin 1897.
[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1891. 24. 182.

das Abflußrohr der Pipette hindurch und senkt dessen unteres Ende bis in den Bauch des Kölbchens hinein. Das seitliche Ansatzrohr wird nun mit der Pumpe verbunden, das Öl eingesaugt, der Überschuß mittels eines Stäbchens aus aufgerolltem Zigarettenpapier entfernt, und die beiden Röhren mittels aufgerollter Leinwandstreifen gereinigt. Die Entleerung erfolgt durch Einsenken der Pipette bis zum Boden und Aussaugen.

Stohmann verwendet zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Ölen ein 100 ccm-Kölbchen, welches er genau bis zur Marke mit dem auf die Normaltemperatur gebrachten Öle füllt. Wägt man bis auf Decigramme genau, so erhält man das spezifische Gewicht bis zur vierten Decimale. Ein eigenes Ölpiknometer von pipettenartiger Form wurde von Poupe[1]) empfohlen (Fig. 22). Es besteht aus einem Zylinder, dessen unteres Ende sich zu einem mit einem guten Glashahn versehenen Rohre verjüngt und an dessen oberes Ende ein Kapillarrohr mit Marke und Glashahn angeschmolzen ist. Das Öl wird im Becherglase auf die Bestimmungstemperatur gebracht und mittels eines an *a* angesetzten Kautschukschlauchs durch *b* in den Apparat gesaugt. Man entfernt das Öl durch Herausblasen und wiederholt diese Operation so oft, bis das Piknometer die betreffende Temperatur angenommen hat, endlich füllt man aufmerksam bis zur Marke *m* und schließt den Hahn *a*. Das untere Ende des Apparats wird aus dem Öl herausgenommen, der Hahn *b* geschlossen und *a* geöffnet. Zur Entfernung des im Rohr bis *b* stehenden Öles taucht man in Äther, worauf dieser an die Stelle des Öles tritt, was man an der Farbenveränderung erkennt. Man entfernt den Äther, läßt den anhaftenden Rest verdunsten und wägt. Beim Justieren mit Wasser verfährt man ebenso, nur taucht man zuerst in Alkohol, dann in Äther. Der Inhalt beträgt ca. 5 ccm, das Gewicht 15—20 g. Für die unverseifbaren Anteile von Ölen dient ein Piknometer von 1 ccm Inhalt.

Fig. 22.

Allen[2]) hat die Korrekturen bestimmt, welche man an-

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 1890. 105.

[2]) Commercial Organic Analysis. London 1896; J. F. Wolfbauer (Österr.-ung. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirtschaft, Wien 1897) rechnet das bei einer anderen als der Normaltemperatur von 15° C. bestimmte spez. Gew. eines fetten Öles nach der Formel: $D_{15} = D_t + (t - 15)\,0{\cdot}00065$ auf die Normaltemperatur um. Hierbei bedeutet D_{15} die gesuchte Dichte bei 15° C., D_t die bei der Operationstemperatur t erhobene, scheinbare Dichte.

bringen muß, wenn man das spezifische Gewicht nicht bei der Normaltemperatur ermittelt. Er fand, daß alle untersuchten nicht trocknenden, fetten Öle mit Ausnahme des Walfischtranes bei gleicher Temperaturerhöhung merklich gleiche Ausdehnung haben, und daß man diese Korrektur mit 0·00064 für 1° C. annehmen kann.

Ein Öl zeige z. B. bei 22° C. das spez. Gew. 0·9207, wie groß ist das spez. Gew. bei 15·5° C.? Die Temperaturdifferenz ist 22 — 15·5 = 6·5, somit hat man die Korrektur 6·5 × 0·00064 = 0·00416 zu 0·9207 zu addieren und erhält 0·92486 spez. Gew. bei 15·5° C.

Der Ausdehnungskoeffizient eines Öles wird gefunden, indem man die Korrektur für die Temperatur durch das spezifische Gewicht dividiert. Er ist z. B. bei Olivenöl 0·00064 : 0·916 = 0·000715. Man kann diese Zahl noch durch Berücksichtigung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases korrigieren.

D. Holde[1]) gibt für die Korrektur des spezifischen Gewichts pro Grad die Zahl 0·00068 an.

Die bei der Ölunterauchung benutzten Skalenaräometer geben entweder direkt das spezifische Gewicht an, oder sie haben eine Teilung nach Graden, welche mit Hilfe der nachstehenden Tabelle, in welcher n die abgelesenen Grade und s das spezifische Gewicht bezeichnet, leicht auf spezifische Gewichte umgerechnet werden können.

Werden die Ablesungen nicht bei der Normaltemperatur ausgeführt, so muß die Korrektur vorgenommen werden, was mit Hilfe des im Innern des Aräometers angebrachten Thermometers und der den Instrumenten beigegebenen Tabellen leicht durchzuführen ist.

Aräometer von	Temperatur	Flüssigkeit schwerer als Wasser	Flüssigkeit leichter als Wasser
Balling	17·5° C.	$s = \frac{200}{200 - n}$	$s = \frac{200}{200 + n}$
Beaumé[2]) . . .	12·5° C.	$s = \frac{144}{144 - n}$	$s = \frac{144}{144 + n}$
Beaumé	15° C.	$s = \frac{144 \cdot 3}{144 \cdot 3 - n}$	$s = \frac{144 \cdot 3}{144 \cdot 3 + n}$

[1]) D. Holde, Die Untersuchung der Schmiermittel, Berlin 1897.

[2]) Man achte darauf, welche Normaltemperatur auf dem Aräometer angegeben ist, und wähle danach eine der drei gegebenen Formeln aus.

Aräometer von	Temperatur	Flüssigkeit schwerer als Wasser	Flüssigkeit leichter als Wasser
Beaumé	17·5° C.	$s = \frac{146 \cdot 78}{146 \cdot 78 - n}$	$s = \frac{146 \cdot 78}{146 \cdot 78 + n}$
Beck	12·5° C.	$s = \frac{170}{170 - n}$	$s = \frac{170}{170 + n}$
Brix	12·5° R. 15·625° C.	$s = \frac{400}{400 - n}$	$s = \frac{400}{400 + n}$
Cartier	12·5° C.	$s = \frac{136 \cdot 8}{126 \cdot 1 - n}$	$s = \frac{136 \cdot 8}{126 \cdot 1 + n}$
Fischer	12·5° R. 15·625° C.	$s = \frac{400}{400 - n}$	$s = \frac{400}{400 + n}$
Gay-Lussac . .	4° C.	$s = \frac{100}{n}$	$s = \frac{100}{n}$
E. G. Greiner .	12·5° R. 15·625° C.	$s = \frac{400}{400 - n}$	$s = \frac{400}{400 + n}$
Stoppani . . .	12·5° R. 15·625° C.	$s = \frac{166}{166 - n}$	$s = \frac{166}{166 + n}$

Feste Fette. Die Bestimmung der Dichte der bei gewöhnlicher Temperatur festen und schmalzartigen Fette mittels des Piknometers bietet bei Befolgung der auf dem Prinzipe der Verdrängung eines gleichen Volumens Wasser basierenden Methode Schwierigkeiten dar, weil die Fette auf Wasser schwimmen.

Gintl[1]) verwendet zu diesem Zwecke das in Fig. 23 abgebildete Piknometer. Dasselbe besteht aus einem kleinen, zylindrischen, möglichst leichten Glasgefäße mit ebenem Boden, dessen Mündung mit einer gut aufgeschliffenen Glasplatte verschlossen werden kann. Das Gefäß kann in einen vergoldeten Rahmen aus Messing eingestellt und die Glasplatte durch die oben angebrachte Schraube fest an seine Mündung aufgedrückt werden. Man wägt das Gefäß leer, dann mit Wasser gefüllt, entleert und trocknet es und gießt nun so viel von dem geschmolzenen und filtrierten Fette ein, daß eine Kuppe über den Rand hervorsteht, läßt auf die im Beobachtungsraume herrschende Temperatur (derselben, bei welcher der Apparat mit Wasser gefüllt gewogen wurde) erkalten, schiebt die Glasplatte auf, drückt die Schraube fest, entfernt die überschüssige Substanz durch Wischen mit einem in Petroleumäther getauchten Leinwandlappen und wägt.

---

[1]) Dinglers polytechn. Journ. 194. 42.

Wynter Blyth[1]) wägt das filtrierte Fett in einem mit Blei oder Quecksilber beschwerten Gläschen erst an der Luft, dann in Wasser von 15° C., ermittelt dann den Gewichtsverlust, welchen das Gläschen für sich allein im Wasser erleidet, und berechnet aus diesen Daten das spezifische Gewicht.

R. Wagner,[2]) Hager[3]) und andere wenden die zuerst von Fresenius und Schulze vorgeschlagene Methode der spezifischen Gewichtsbestimmung an.

Hager schmilzt die Fette, Wachsarten etc. bei einer unter 100° C. liegenden Temperatur, erwärmt die Ausgußstelle des Gefäßes und läßt die flüssige Masse aus einer Höhe von 2—3 cm auf eine 1·5—2 cm hohe Schichte kalten, 60—90 %igen Wein-

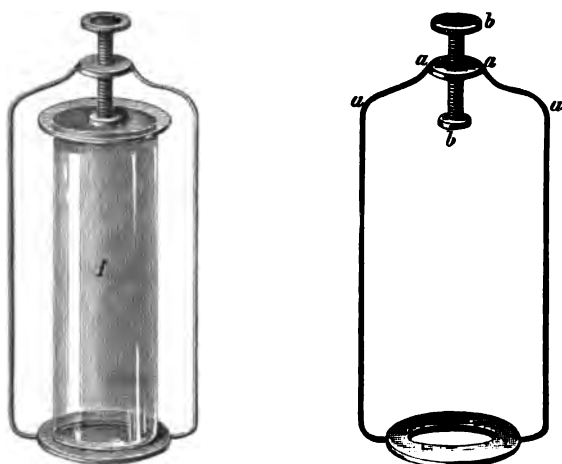


Fig. 23.

geists tropfen, der sich in einer Glasschale mit vollkommen ebenem Boden befindet, wobei er jeden Tropfen an eine andere Stelle setzt. Talg, Butter, Schweinefett etc. erstarren dabei zu vollkommen runden Kugeln. Diese werden mittels eines Löffels noch weingeistfeucht in die Flüssigkeit, die zur Dichtenbestimmung dient, gebracht, welche, je nachdem die Substanz ein geringeres oder größeres, spezifisches Gewicht als Wasser besitzt, aus einer Mischung von Wasser und Weingeist oder Wasser und Glycerin besteht. Als Gefäß dient ein 6—7 cm hohes, 4 cm weites Pulverglas. Nun wird so lange Weingeist oder mit Wasser stark ver-

[1]) The Analyst 5. 76.
[2]) Dinglers polytechn. Journ. 187. 52.
[3]) Pharm. Centralhalle 20. 132.

dünnter Weingeist (aber nicht Wasser allein, weil sonst Gasbläschen aufsteigen), respektive Glycerin oder stark verdünntes Glycerin hinzugemischt, bis die Kügelchen in der in Rotation versetzten Flüssigkeit gerade schwimmen. Endlich wird durch Glaswolle abgegossen und das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, welches nun dem des Fettes genau gleich ist, mit dem Aräometer oder Piknometer bestimmt.

Chattaway sowie auch Allen wenden gegen diese Methode der Dichtenbestimmung ein, daß die Fette, namentlich Wachs und Walrat, durch das rasche Abkühlen sich anormal kontrahieren. Allen empfiehlt, das Wachs in einem Uhrglase auf dem Wasserbade zu schmelzen, erstarren zu lassen und mit dem Messer oder Korkbohrer Stücke herauszuschneiden. Dieselben sind zur Entfernung von Luftblasen mit einer nassen Bürste zu überstreichen und mit der Pinzette in den Weingeist zu bringen.

Dieterich[1]) hat jedoch gezeigt, daß die Methode Hagers, in folgender Weise ausgeführt, sehr gute Resultate liefert. Am Rande einer nicht zu großen Weingeistflamme erhitzt man ein größeres Stück Wachs bis zum Abschmelzen eines Tropfens. Man läßt denselben in ein flaches, mit Weingeist gefülltes Schälchen fallen, wobei man das Wachsstück dem Niveau des Weingeistes so viel als möglich nähert, weil das Herabfallen aus größerer Höhe ein Einschließen von Luft in die Perle mit sich bringen könnte. Man stellt von jedem Wachsstück 10—12 Perlen her, legt dieselben auf Löschpapier und läßt sie 18—24 Stunden liegen. Man mischt nun bei Dichtenbestimmungen von Wachs 8 Proben Weingeist im spez. Gew. von 0·960, 0·961 u. s. w. bis 0·967, läßt die Wachsperlen der Reihe nach in diesen Flüssigkeiten bei 15° C. schwimmen und beobachtet, in welcher sie schweben. Einzelne, lufthaltige Perlen, welche sich von der Mehrzahl dadurch unterscheiden, daß sie aufschwimmen, sind zu entfernen.

Wasserhaltige Wachsproben sind vorher durch Schmelzen mit Glaubersalz und Filtrieren zu entwässern.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes der festen und flüssigen Fette bei höherer Temperatur. Die Dichtenbestimmung der festen und flüssigen Fette ist dadurch umständlich, daß man stets die Normaltemperatur, welche überdies von verschiedenen Autoren verschieden gewählt wurde, herstellen muß, außerdem hat man bei den festen Fetten bei der Dichtenbestimmung mit der oben erwähnten Schwierigkeit zu kämpfen. Handelt

---

[1]) Helfenberger, Annalen 1886.

es sich nicht um die Ermittelung der spezifischen Gewichte selbst, sondern dient die Dichtenbestimmung wie gewöhnlich nur dazu, ein bestimmtes Fett zu erkennen oder auf seine Reinheit zu prüfen, so kann man die genannten Übelstände dadurch vermeiden, daß man die Bestimmung bei Temperaturen vornimmt, welche leicht herzustellen sind, und bei denen die festen Fette geschmolzen sind.

Dazu verwendet man am besten das Sprengelsche Rohr[1]) (Fig. 24). Dasselbe ist eine U-Röhre von etwa 18 ccm Inhalt und 11 mm äußerem Durchmesser, welche an beiden Seiten in die engen, umgebogenen Röhren *a* und *b* übergeht, von denen das längere bei *m* mit Marke versehen ist. Das Öl oder geschmolzene Fett wird durch Saugen an einem an *a* angesetzten Kugelrohr und Eintauchen von *b* in das Öl oder geschmolzene Fett in das Rohr eingebracht. Man bringt nun in ein Wasserbad von konstanter Temperatur. Wenn sich das Fett nicht weiterausdehnt, tupft man den Überschuß bei *a* so lange mit Fließpapier weg, bis es in *b* genau bis zur Marke steht, läßt erkalten, reinigt das Rohr von außen und wägt. Dann wiederholt man den Versuch mit Wasser, welches man entweder auf 15° C. (in England auf 15·5° C.) oder auf dieselbe Temperatur bringt, wie das Fett.

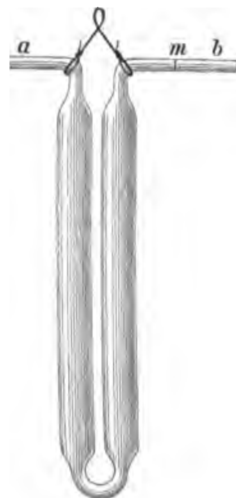


Fig. 24.

Archbutt nimmt die Bestimmung bei 100° C. vor, indem er das Sprengelsche Rohr in einen teilweise mit Wasser gefüllten Kolben von ca. 600 ccm Inhalt einhängt, dessen Rand zwei schnabelförmige Einbiegungen enthält, welche die horizontalen Röhren des Apparates aufnehmen. Man bedeckt den Kolben mit einem Uhrglase, bringt das Wasser lebhaft zum Kochen und verfährt sonst wie oben.

Skalweit[2]) verwendet das Piknometer auch zur spezifischen Gewichtsbestimmung bei höheren Temperaturen und schlägt vor, den Ausdruck „spezifisches Gewicht bei 100° C." dann durch „scheinbare Dichtigkeit bei 100° C." zu ersetzen, wenn, wie dies oft der Fall ist, Fette von 100° C. mit Wasser von 15° C. verglichen werden. Man filtriert das auf dem Wasserbade geschmolzene Fett, füllt es in ein Piknometer bis fast zum Rande

[1]) Sprengel, Poggendorfs Annalen 150. 459.
[2]) Repert. anal. Chemie 1887. 6.

und erwärmt es im Kochschen Brütofen, welcher die Konstanthaltung jeder Temperatur ermöglicht, 2—3 Stunden auf die gewünschte Temperatur. Man setzt noch im Kasten den Aufsatz auf, wischt das ausfließende Fett ab, wäscht mit Petroleumäther und wägt. Skalweit hat weiter die „scheinbare Dichte" einiger Fette bei 50°, 60°, 70°, 80°, 90° und 100° C. gemessen, indem er das mit dem Fett gewogene Piknometer in ein gewogenes Becherglas stellte und in den Kasten zurückbrachte. Nach 1 bis 2 Stunden wurden die Wandungen des Piknometers mit Petroleumäther abgespült und entweder das Piknometer oder das herausgeflossene Fett gewogen.

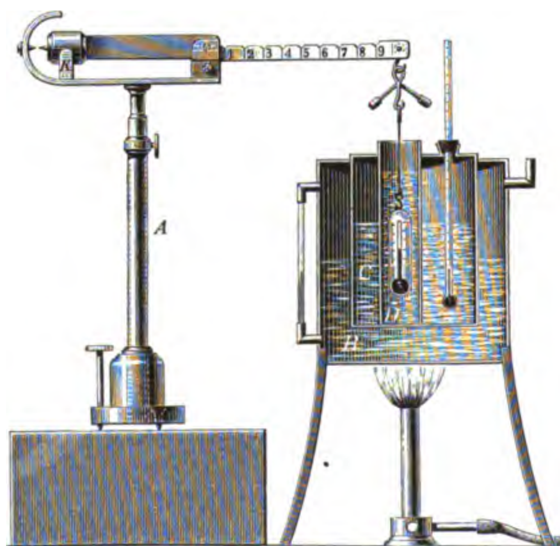


Fig. 25

Bell[1]) und Wolkenhaar benutzen die Westphalsche Wage zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes geschmolzener Fette. Die von Bell benutze Anordnung ist aus Fig. 25 ersichtlich.

A ist eine Westphalsche Wage, deren Thermometersenkkörper in eine Probierröhre taucht, welche das geschmolzene Fett enthält. Die Skala des Thermometers im Senkkörper muß für diesen Zweck bis zu 100° C. reichen. *B* ist der vertikale Durchschnitt eines Wasserbades, in welches ein zweites Gefäß *C* dampfdicht eingesetzt ist[2]) und welches noch das zur Aufnahme des

[1]) Chem. Centralbl. 1879. 127.
[2]) Das Paraffinbad *C* kann nach Allen auch fortgelassen werden.

Fettes bestimmte, enge, zylindrische Gefäß *D* enthält. *C* ist mit Paraffin gefüllt, in welches ein Thermometer eintaucht. Man erwärmt, bis das Paraffin die gewünschte Temperatur erreicht hat, und bestimmt das spezifische Gewicht in gewöhnlicher Weise. Will man die Bestimmung bei 100° C. vornehmen, so kann man eine das Fett enthaltende Eprouvette in ein Wasserbad mit konstantem Niveau (etwa wie das in Fig. 26 abgebildete) einsetzen. Die Gewichte der Westphalschen Wage können dann auch so justiert sein, daß sie das spezifische Gewicht des Fettes bezogen auf Wasser von 100° C. angeben.

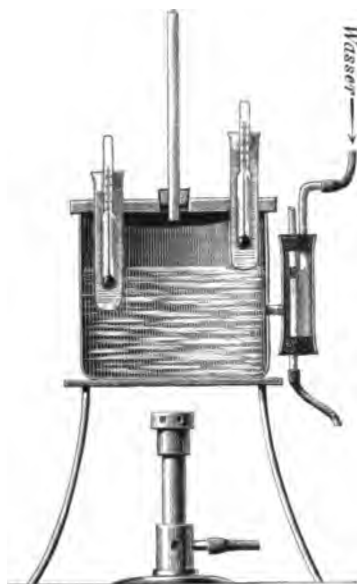


Fig. 26.

Zur Bestimmung des spez. Gew. bei 100° C. im Wasserdampfstrom kann zweckmäßig der in Fig. 27 abgebildete Apparat mit Westphalscher Wage und Reimannschem Senkkörper mit Thermometer dienen.

Leune und Haburet, Königs, Adolf Mayer u. a. nehmen die Bestimmung des spez. Gew. bei 100° C. mit Aräometern vor.

Königs[1]) hat das ursprünglich von Escourt angegebene Verfahren verbessert und verwendet zu dessen Ausführung den in Fig. 26 abgebildeten Apparat:

In den Deckel eines Wasserbades mit konstantem Niveau ist

[1]) Chem. Centralbl. 1879. 127.

ein Rohr eingesetzt, welches zum Abzuge des Dampfes dient. Außerdem enthält derselbe vier, durch starke Messingringe eingefaßte Öffnungen, in welche mittels Gummiringen 8—9 Zoll lange und ca. $1^1/_4$ Zoll weite Reagensröhren so weit eingesetzt werden, daß sie etwa $^1/_2$ Zoll über den Umfassungsring herausragen. Das spezifische Gewicht wird mit eigenen, kleinen Aräometern von ca. $5^1/_2$ Zoll Länge mit einer Skala von 0·845 bis 0·870 ermittelt.

Um bei vergleichsweisen Bestimmungen den Einfluß geringer Temperaturschwankungen, des Barometerstandes etc. zu vermeiden, wird das zu untersuchende Fett (der Apparat ist speziell für die Butterprüfung empfohlen) in eines der Gläschen gebracht,

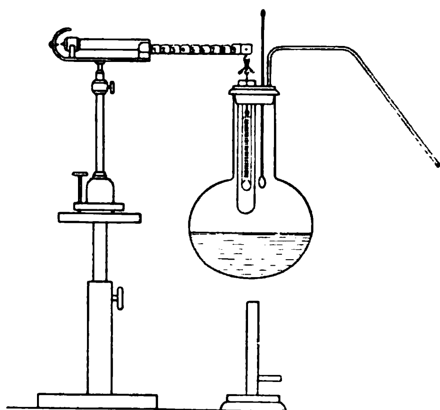


Fig. 27.

während die drei anderen mit Oleomargarin, Butterfett und Talg gefüllt werden.

Will man genau bei 100° C. messen, so kann man diese durch das Aräometer-Thermometer angezeigte Temperatur leicht erreichen, wenn man die Dampfausströmungsöffnung des Wasserbades teilweise verschließt.

5. Bestimmung des Schmelzpunktes und des Erstarrungspunktes.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette wird in sehr verschiedener Weise vorgenommen. Daß die einzelnen Methoden häufig voneinander abweichende Resultate ergeben, ist vornehmlich eine Folge der geteilten Ansichten, welche Temperatur als Schmelztemperatur zu bezeichnen sei; diejenige, bei welcher

das Fett flüssig zu werden beginnt, oder jene, bei welcher es vollkommen klar wird. Andere Methoden geben als Schmelzpunkt wieder eine Temperatur an, bei welcher nur ein bestimmter Grad des Erweichens eintritt, so z. B. diejenigen, bei welchen das Aufsteigen des Fettes in beiderseits offenen, in erwärmtes Wasser gestellten Röhrchen oder das Loslösen von einer in Wasser getauchten Thermometerkugel beobachtet wird. An dieser Stelle muß bemerkt werden, daß das Schmelzen bei den Fetten meist nicht in der einfachen, scharf gezeichneten Weise, wie bei einem chemischen Individuum eintritt, sondern daß meistens während eines größeren Temperaturintervalles nach und nach Verflüssigung und gleichzeitig Aufhellung der Fettmasse erfolgt. Der am deutlichsten wahrnehmbare Endpunkt dieses Prozesses ist die erreichte, vollständige Durchsichtigkeit des Fettes; dieser Punkt sollte, weil er scharf kenntlich ist, allgemein als der Schmelzpunkt bezeichnet werden (Wolfbauer). Eine Einigung über die bei Fettuntersuchungen einzuschlagende Methode der Schmelzpunktbestimmung wäre sehr erwünscht.

Da die Fette nach dem Umschmelzen ihren normalen Schmelzpunkt oft erst nach längerer Zeit wiedererhalten, so läßt man die zur Schmelzpunktbestimmung damit überzogenen Thermometer oder die Röhrchen, in die man das Fett im geschmolzenen Zustande eingebracht hat, erst 1—2 Tage liegen.

Sehr verbreitet ist die von Pohl[1]) angegebene Schmelzpunktbestimmung, bei welcher die Temperatur ermittelt wird, bei der das Fett flüssig wird. (Dabei kann es jedoch noch feste Partikeln enthalten.) Man taucht das kugelförmige Gefäß eines Thermometers einen Augenblick in das wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzte Fett, so daß dieses nach dem Herausnehmen einen dünnen Überzug bildet, läßt das Thermometer längere Zeit liegen und befestigt es mittels eines Korkes in einer weiten und langen Eprouvette in der Art, daß die Kugel noch etwa 1 cm vom Boden entfernt ist. Die Eprouvette hält man mittels einer Klammer 2—3 cm über ein Schutzblech oder eine Asbestplatte, die man mit dem Brenner erwärmt, und beobachtet den Punkt, bei welchem sich am unteren Ende der Kugel ein Tropfen geschmolzenen (klaren) Fettes zeigt.

Sehr häufig wird die Schmelzpunktsbestimmung in Kapillarröhren vorgenommen, welche sehr dünnwandig und nicht zu eng sein sollen. Nach den „Vereinbarungen der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie“[2]) soll man von dem ge-

[1]) Wiener Akademie-Berichte 6. 587.
[2]) Mitgeteilt von A. Hilger. Berlin, Julius Springer.

schmolzenen und filtrierten Fett je nach der Länge des Quecksilberbehälters des Thermometers 1—2 cm in ein Kapillarröhrchen einsaugen, das Ende des Kapillarröhrchens zuschmelzen und dasselbe so an einem Thermometer mit langgezogenem Quecksilbergefäß befestigen, daß sich die Substanz in gleicher Höhe mit dem letzteren befindet. Erst wenn die Substanz im Röhrchen vollständig erstarrt ist (am besten nach 24 stündigem Liegen), bringt man das Thermometer in ein ca. 3 cm im Durchmesser weites Reagensglas, in welchem sich die zur Erwärmung dienende Flüssigkeit (Glycerin) befindet. Der Moment, da das Fettsäulchen

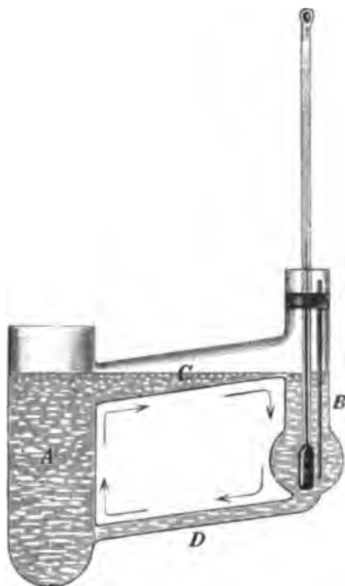


Fig. 28

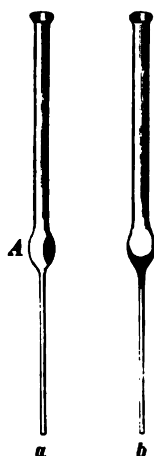


Fig. 29.

vollkommen klar und durchsichtig geworden ist, ist als Schmelzpunkt festzuhalten. Diese Methode gibt etwas höhere Resultate als die vorhergehende, sie zeigt den Endpunkt des Schmelzens an.

Der Apparat von Olberg[1]) (Fig. 28) kann zur Schmelzpunktsbestimmung nach dieser Methode empfohlen werden. Er ist mit Öl gefüllt, und das Umrühren bei der Bestimmung wird vermieden, weil eine natürliche Flüssigkeitsbewegung in der Richtung der eingezeichneten Pfeile auftritt. Thermometer und Kapillarröhrchen stehen in einer zur Zeichnung senkrechten Ebene. Der Apparat wird bei *A* erwärmt.

[1]) Repert. d. analyt. Chem. 1886. 95.

Bensemann[1]) bestimmt den Anfangspunkt und Endpunkt des Schmelzens in folgender Weise:

In ein auf der Hälfte seiner Länge verjüngtes und bei *A* ein wenig aufgeblasenes Glasrohr, welches an dem engeren Ende zugeschmolzen ist (Fig. 29), werden 2—3 Tropfen des Fettes gebracht, durch Neigen unmittelbar über der Verengungsstelle gesammelt, wie bei *a*, und dann vollständig erstarren gelassen. (Bei Schmelzpunktsbestimmungen von Fettsäuren genügt Übergießen mit kaltem Wasser oder Betröpfeln mit Äther.) Das so beschickte Röhrchen wird in senkrechter oder schwach geneigter Lage in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas gestellt, in welches ein Thermometer eintaucht. Man erwärmt mit einer kleinen Flamme möglichst langsam, bis der Fett- oder Fettsäuretropfen eben herabzufließen beginnt. Die in diesem Augenblicke beobachtete Temperatur ist der „Anfangspunkt des Schmelzens". Der herabfließende noch trübe Tropfen nimmt die in *b* abgebildete Lage und Gestalt an. Man erwärmt langsam weiter, bis der Tropfen vollständig durchsichtig erscheint, und notiert die gerade herrschende Temperatur als den „Endpunkt des Schmelzens".

Van Ledden-Hulsebosch[2]) ermittelt den Schmelzpunkt von Fetten in der Weise, daß er das Fett in kleinen Partikelchen auf ein Uhrglasschälchen aus Aluminiumblech bringt und dieses auf der Oberfläche von Wasser in einem Becherglas, das vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt wird, schwimmen läßt. Ein empfindliches Thermometer mit großem Quecksilberkörper taucht in die oberen Schichten des Wassers im Becherglas, während die Fetteilchen im Aluminiumschälchen und der Stand des Thermometers mit einer großen Handlupe beobachtet werden. In dem Augenblick, wo die Teilchen durchsichtig werden, wird die Temperatur abgelesen.

J. Jean[3]) bringt das geschmolzene Fett in das Öhr eines Platindrahtes, läßt erstarren und schlingt nach mehrstündigem Liegen den Platindraht an den Quecksilberkörper eines Thermometers an, welches in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gebracht wird. Das Wasser wird langsam erwärmt und sowohl der Punkt, bei welchem die Fettperle an dem Rande durchsichtig zu werden beginnt, als auch der Punkt, bei welchem völlige Durchsichtigkeit eintritt, notiert. Als Schmelzpunkt gibt Jean das Mittel der beiden notierten Temperaturen an.

[1]) Repert. d. analyt. Chem. 4. 165 u. 6. 202.
[2]) Pharm. Centralhalle, N. F., 1896. 17. 231.
[3]) Ann. chim. anal. appl. 4. 331.

Löwe,[1]) Chercheffsky[2]) u. a. haben Apparate zur Schmelzpunktsbestimmung von Fetten zusammengestellt, bei welchen im Momente des Schmelzens ein Stromkreis geschlossen wird, welcher ein elektrisches Läutewerk in Tätigkeit versetzt. Bei den nach dem letzten Prinzipe konstruierten Apparaten wird nicht der Punkt des Durchsichtigwerdens der Fette, sondern derjenige Punkt bestimmt, bei welchem die Fette soweit geschmolzen oder erweicht sind, daß Schließung des Stromkreises eintritt.

Eine Methode, welche sich wahrscheinlich für die Schmelzpunktsbestimmung von klebrigen, oder pechartigen Rückständen, deren Schmelzpunkte sehr schwierig zu ermitteln sind, anwenden lassen dürfte, wurde von Henry Le Sueur und A. W. Crossley mitgeteilt:

Eine kleine Menge der Substanz wird in ein 75 mm langes und 7 mm weites Gläschen eingefüllt, das mit dem Thermometer verbunden wird. Nachdem in das Gläschen ein Kapillarröhrchen geworfen worden war, wird dasselbe samt dem Thermometer in ein Wasserbad gebracht, welches langsam erhitzt wird. Sobald beim Erwärmen die Substanz schmilzt, steigt sie in dem Kapillarröhrchen empor und es wird die Temperatur abgelesen.

Im allgemeinen sei noch darauf hingewiesen, daß jede Fettprobe, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll, völlig wasserfrei sein soll, da durch vorhandene Feuchtigkeit der Schmelzpunkt meist etwas erhöht wird (Wolfbauer).

Nachdem ein und dasselbe Fett wesentlich verschiedene Schmelzpunkte zeigen kann, je nachdem es sofort nach dem Erstarrenlassen, oder aber nach kürzerem oder längerem Liegenlassen im erstarrten Zustande zur Schmelzpunktsbestimmung benutzt wird (nach längerem Lagern erhöht sich oft der Schmelzpunkt von Neutralfetten), ist es ferner nötig, zur Erzielung von brauchbaren Vergleichswerten die Schmelzpunktsbestimmungen immer nach gleicher Aufbewahrungszeit im erstarrten Zustande (gewöhnlich 24 Stunden) auszuführen.

Manche Fette zeigen bei der Schmelzpunktsbestimmung auch noch die Unregelmäßigkeit, daß bei einer bestimmten Temperatur ein gewisser Grad von flüssiger Beschaffenheit und Durchsichtigkeit eintritt, welcher sich bei Steigerung der Temperatur um einige Grade wieder verliert, indem die Fette wieder konsistenter und opaker werden. Der höhere dieser Temperaturpunkte ist in einem solchen Falle als der normale Schmelzpunkt anzusehen.

---

[1]) Arch. f. Pharm. d. d. Apoth.-Ztg. 1890.
[2]) Chem.-Ztg. 1899. 597.

Pohl hat seinerzeit diese Erscheinung beim Rindertalg konstatiert, bei welchem diese beiden Punkte beiläufig um 10° C. auseinander liegen. Auf diesen Umstand dürften vielleicht manche sehr differierenden Schmelzpunktsangaben einiger Beobachter zurückzuführen sein.

Die beschriebenen Unregelmäßigkeiten, welche die Schmelzpunkte der Fette zeigen (vergl. reines Palmitin und Stearin), und die Notwendigkeit, die ungeschmolzenen Fette vor der Bestimmung längere Zeit liegen zu lassen, haben dazu geführt, daß gegenwärtig zur Vergleichung und Wertbestimmung der Fette weit häufiger die Schmelzpunkte und Erstarrungspunkte der daraus abgeschiedenen Fettsäuren als die der Fette selbst ermittelt werden.

Über den Erstarrungspunkt der Fette hat Rüdorff[1]) eingehende Beobachtungen angestellt. Die Fette wurden geschmolzen, mit dem Thermometer beständig umgerührt, und die Temperatur von Zeit zu Zeit notiert.

Dabei zeigte sich, daß, entsprechend der Tatsache, daß beim Erstarren der geschmolzenen Fette die „Schmelzwärme" frei wird, die Temperatur im allgemeinen bis zu einem gewissen Werte sinkt, dann eine Zeit lang konstant bleibt und von da an weiter sinkt. Das Fett erstarrt während des Konstantbleibens, die dabei herrschende Temperatur ist der Erstarrungspunkt. In dieser Art verhält sich z. B. technische Stearinsäure (und wohl alle Gemenge freier Fettsäuren, sowie diese selbst), welche z. B. folgende Ablesungen gab:

60·0 56·7 56·1 55·6 55·3 55·3 55·2
55·2 55·2 55·2 55·2 55·1 55·0 54·9 54·8.

Bei 55·1 war die Masse vollkommen fest, die Stearinsäure hatte sohin den Erstarrungspunkt 55·2° C.

Bei anderen Fetten und zwar bei den meisten Triglyceriden sinkt die Temperatur im Beginn des Erstarrens und steigt sodann etwas auf ein Maximum, den Erstarrungspunkt, auf welchem sie sich bis zum völligen Festwerden erhält.

Einige Fette endlich, so z. B. Rinder- und Hammeltalg, haben keinen eigentlichen Erstarrungspunkt, indem die Temperatur um einige Grade steigt, jedoch nicht konstant wird. Solche Fette verhalten sich wie Mischungen, indem durch das Erstarren eines Teiles des Fettes das flüssig Gebliebene eine andere Zusammensetzung erhält.

[1]) Poggendorfs Annalen 145. 279.

Man zieht deshalb ebenso wie bei der Schmelzpunktsbestimmung vor, zur Beurteilung eines Fettes nicht seinen eigenen Erstarrungspunkt, sondern den der daraus abgeschiedenen Fettsäuren zu bestimmen.

Von den zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fettsäuren üblichen Methoden seien diejenigen nach

1. Dalican (Frankreich, England und Amerika);
2. Finkener (für zolltechnische Untersuchungen in Deutschland vorgeschrieben);
3. Wolfbauer (Österreich) und
4. Shukoff

beschrieben.

Dalicans Verfahren. 100 g des Fettes werden verseift, die Fettsäuren durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden, mit Wasser wiederholt ausgekocht, nach dem Erstarren oberflächlich mit Filtrierpapier getrocknet (hierbei ist darauf zu achten, daß sich nicht flüssige Fettsäure in das Filtrierpapier einsaugt), geschmolzen und von den letzten Resten Wasser durch ein trockenes Filter in eine Porzellanschale filtriert. In dieser werden sie erstarren gelassen und verbleiben über Nacht im Exsikkator. Die Fettsäuren werden dann im Luftbade vorsichtig geschmolzen und eine 16 cm lange und $3^1/_2$ cm weite Eprouvette bis etwa zu zwei Dritteilen ihres Inhalts damit gefüllt. Die Eprouvette wird in dem Halse einer circa 2 l fassenden Flasche befestigt und ein in $^1/_5$-Grade geteiltes Thermometer so angebracht, daß der Quecksilberkörper sich ungefähr in der Mitte der geschmolzenen Fettmasse befindet. Sobald am Boden des Gefäßes das Fett zu erstarren beginnt, wird mit dem Thermometer gleichmäßig abwechselnd nach rechts und links gerührt. Die Fettmasse wird hierbei undurchsichtig, weil sie von Kristallen durchsetzt ist. Das Thermometer muß nun genau beobachtet und die Temperatur in kurzen Zwischenräumen notiert werden. Sie sinkt erst etwas, steigt dann ziemlich rasch bis zu einem Maximum, hält sich bei demselben einige Zeit konstant und fällt dann wieder. Das erwähnte Temperaturmaximum ist der Erstarrungspunkt.

Die zolltechnische Prüfung von Fetten wird in Deutschland nach dem folgenden Verfahren von Finkener[1]) mit Hilfe des nebenstehend abgebildeten Apparates (Fig. 30) vorgenommen.

Der Apparat besteht aus einem mit Klappendeckel versehenen, viereckigen Kasten von Buchenholz, welcher 70 mm lichte Weite,

[1]) Mitt. d. königl. techn. Versuchsanstalten in Berlin 1889. 7. 24; Chem.-Ztg. 1896. 132.

144 mm lichte Höhe und 9 mm Wandstärke besitzt, und einen Glaskolben enthält, dessen Kugel einen Durchmesser von 49—51 mm hat. In den Hals des Kolbens ist ein Thermometer eingeschliffen. In der Mitte des Kastenbodens ist ein 22 mm hoher Kork befestigt, in dessen kleiner Vertiefung der Kolben zu stehen kommt. Wenn das eingeschliffene Thermometer in den Kolbenhals eingesetzt ist, fällt der Mittelpunkt seiner Kugel mit demjenigen des Kolbens zusammen. In dem Schliff des Thermometers ist parallel zur Achse eine Rinne angebracht, so daß die Luft in dem Kolben immer unter dem Drucke der Atmosphäre steht. Der Hals des Kolbens ist unten etwas erweitert (25 mm weit), damit die Kugel des Kolbens beim Erkalten des Fettes sicher gefüllt bleibt, wenn man das flüssige Fett bis zur Marke am Halse eingefüllt hat. Die Thermometerkugel hat 9 mm Durchmesser, der dünnere Teil des Thermometers 5 mm, und der Schliff 12 mm. Die Teilung des Thermometers geht bis 75° C. und läßt $^1/_5$-Grade ablesen. Die Thermometerröhre hat ein etwas größeres Reservoir, so daß das Thermometer bis 120° C. erhitzt werden kann, ohne zu platzen.

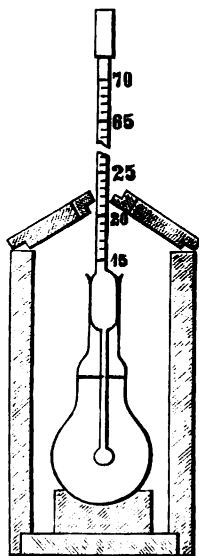


Fig. 30.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes erfolgt in folgender Weise: 150 g der Durchschnittsprobe des Fettes oder der Fettsäure erhitzt man in einer unbedeckten Porzellanschale auf dem siedenden Wasserbade zum Schmelzen, läßt sie nach dem Schmelzen mindestens 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbade, bis das Fett eine klare Flüssigkeit bildet, und füllt alsdann das Fett n das Kölbchen bis zur Marke. Das Kölbchen stellt man sofort in den Kasten, klappt den Deckel zu, nachdem das Thermometer eingesetzt ist, und beginnt, nachdem das Thermometer auf etwa 50° C. gefallen ist, in Zeiträumen von zwei zu zwei Minuten die Temperatur abzulesen und aufzuschreiben. Bei harten Fetten fängt das Thermometer nach einiger Zeit an, langsamer zu fallen, bleibt einige Minuten stehen, steigt wieder und beginnt zuletzt wieder zu fallen. Der höchste Stand gibt den Erstarrungspunkt an. Bei weichen Fetten fängt das Thermometer ebenfalls nach einiger Zeit an, langsamer zu fallen, bleibt mehrere Minuten auf einem Punkte stehen und sinkt dann weiter, ohne den vorherigen dauernden Stand wieder zu erreichen. Der beobachtete, höchste, einige Zeit lang konstante Punkt gibt

den Erstarrungspunkt an. In zweifelhaften Fällen kann der Kolben in heißes Wasser gestellt, das Fett geschmolzen, und die Bestimmung wiederholt werden. Eine genaue Regelung der Temperatur des Zimmers, in welchem die Untersuchung vorgenommen wird, ist, wenn dieselbe von der gewöhnlichen Zimmertemperatur nicht sehr stark abweicht, nicht erforderlich. Das Abkühlen des mit einer Temperatur von 100° C. in den Kolben gebrachten Fettes auf 50° C. dauert etwa $^3/_4$ Stunden. Nach erfolgter Bestimmung wird der Kolben in warmes Wasser gestellt, das geschmolzene Fett ausgegossen, und das erkaltete Kölbchen mit Äther gereinigt. Die nach Finkener ermittelten Erstarrungspunkte sind ein wenig höher, als die nach der Dalicanschen Methode gefundenen.

Wolfbauers Verfahren.[1]) 120 g der in einem Becherglase geschmolzenen Probe werden mit 45 ccm 48%iger Kalilauge [2]) (vom spez. Gew. 1·509) innig gemischt und dann solange in einem auf 100° C. erwärmten Trockenschrank gelassen, bis eine völlige Verseifung des Fettes, erkenntlich an der klaren Löslichkeit des Produktes in 50%igem Alkohol, erzielt ist. Man zerlegt hierauf die Seife, nachdem in dieselbe 150 ccm siedenden Wassers eingerührt worden waren, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (165 ccm vom spez. Gew. 1·143 = 18° B.), bis sich die abgeschiedene Fettsäure als vollkommen klare Flüssigkeit von der sauren Kaliumsulfatlösung getrennt hat, hebt letztere ab und kocht die Fettsäure mit schwefelsäurehaltigem Wasser (5 ccm konz. Schwefelsäure auf 100 ccm Wasser) bei bedeckter Schale $^1/_4$ h lang aus. Man wäscht alsdann die Fettsäure durch Kochen mit reinem Wasser aus, gießt nach dem Absetzen das Wasser ab und trocknet 2 Stunden lang bei 100° C. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes wird in einem Reagensglase vorgenommen (Fig. 31 *A*), welches $3^1/_2$ cm weit und 15 cm hoch ist, und welches bis circa $1—1^1/_2$ cm unter dem Rande mit der flüssigen Fettsäure gefüllt wird. Das Reagensglas wird hierauf in ein Präparatenglas gestellt und in die Fettsäure durch einen Kork, durch welchen das Reagensglas verschlossen ist, ein in $^1/_5$-Grade geteiltes Thermometer eingeführt, welches zweckmäßig an der Skala einen zwischen 2° und 28° C. aufgeblasenen Kropf besitzt (Fig. 31 *B*) [3]), wodurch ein zu weites Herausragen des Quecksilberfadens aus der Fett-

[1]) Mitt. d. k. k. techn. Gew.-Mus. in Wien 1894. 57.
[2]) Erhalten durch Auflösen von 1·25 kg Ätzkali in 1000 ccm Wasser.
[3]) Solche Thermometer werden von Heinrich Kapeller in Wien V., Kettenbrückengasse 9, hergestellt.

säure vermieden wird. Normal steckt die Thermometerskala beiläufig bis zum Teilstriche 35⁰ in der Fettsäuremasse. Hierdurch erscheint der Fehler, daß nicht die ganze Skala der beobachteten Temperatur ausgesetzt ist, nicht mehr berücksichtigungswürdig.

Mit dem in der Fettsäure eingesetzten Thermometer wird die noch klare Masse so lange gerührt, bis sie eben ganz undurchsichtig geworden ist, bis also bereits teilweise Erstarrung ein-

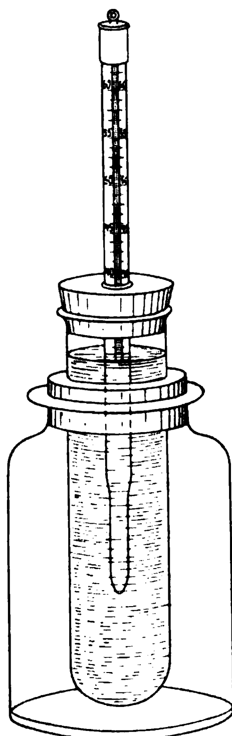


Fig. 31 *A*.



Fig. 31 *B*.

getreten ist. In diesem Augenblicke sinkt das Thermometer nicht mehr, sein Stand bleibt fix, selbst wenn man mit demselben 10mal umrührt. Nun wird nicht weiter gerührt, das Thermometer wird sich selbst überlassen, es beginnt infolge der frei werdenden Schmelzwärme der erstarrenden Fettsäure zu steigen. Der höchste, in der Regel mehrere Minuten anhaltende Thermometerstand wird abgelesen und gibt den Erstarrungspunkt.

Kontrollbestimmungen von Erstarrungspunkten nach der beschriebenen Methode stimmen in der Regel auf 0·05⁰ C. überein.

Verfahren von A. A. Shukoff.[1]) Das Gefäß, welches bei diesem Verfahren zur Aufnahme der Fettsäure dient, ist vom sogenannten Dewarschen Vakuummantel umgeben, d. h. in ein anderes größeres Gefäß eingeschmolzen und zwischen beiden Gefäßen eine Crookessche Leere hergestellt. Die Evakuierung zwischen den Gefäßen ist zwar nicht unumgänglich nötig, aber das Arbeiten mit einem solchen Vakuummantel ist insofern sehr angenehm, als man das Gefäß in diesem Falle nicht mit schlechten Wärmeleitern zu umgeben braucht, um ein zu rasches Erkalten der Fettsäuren an den Wänden zu verhindern. Die Dimensionen des Apparates sind aus der Zeichnung (Fig. 32) ersichtlich.[2]) Sie sind so gewählt, daß beim Erstarren der Fettsäuren die Maximaltemperatur erhalten wird.

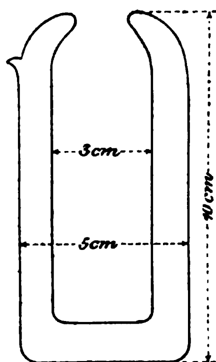


Fig. 32.

Die Bestimmung der Erstarrungstemperatur wird folgendermaßen vorgenommen: In das innere Gefäß werden 30—40 g (fast bis zum Rande) geschmolzener Fettsäuren eingegossen und mittels eines Korkstopfens ein in $^1/_5$-Grade geteiltes Thermometer[3]) genau in der Mitte des Gefäßes befestigt. Ist die Temperatur auf etwa 5° C. oberhalb des erwarteten Erstarrungspunktes gesunken, so fängt man an, den Apparat stark und regelmäßig von oben nach unten zu schütteln, und hört mit dem Schütteln erst dann auf, wenn der Inhalt deutlich trüb und undurchsichtig geworden ist: ein etwas spätes Aufhören des Schüttelns hat indessen wenig Bedeutung; übrigens gewöhnt man sich auch rasch, den richtigen Moment zu wählen. Ist man in Bezug auf die Höhe des erwarteten Erstarrungspunktes in Unsicherheit, so kann man einen Vorversuch ausführen, indem man mit dem Schütteln bis zum Erscheinen der ersten Kristalle wartet; man wiederholt dann den Versuch, wie oben beschrieben. Die Werte, welche man nach dieser Methode erhält, decken sich vollkommen mit denjenigen von Wolfbauer, wie beispielsweise folgende vergleichende Daten zeigen:

---

1) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. Heft 1.

2) Die Ausführung des Apparates hat die Firma Max Kähler & Martini in Berlin übernommen.

3) Zweckmäßig sind Thermometer nach Art der Baudinschen mit Teilung von 0°—70° C. und einer Gesamtlänge von 20 Centimetern.

Erstarrungspunkt nach	
Wolfbauer	Shukoff
51·4	51·5
45·5	45·5
44·0	44·0
43·8	43·8
41·7	41·7
41·6	41·6

Der Vorteil dieser Methode vor derjenigen von Wolfbauer liegt darin, daß eine kleinere Menge von Fettsäure zur Bestimmung des Erstarrungspunktes erforderlich ist.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einiger Erstarrungspunktsbestimmungen von Shukoff zusammengestellt und die eingetretenen Temperaturerhöhungen beim Erstarren angegeben:

	Erstarrungspunkt ° C.	Temperaturzunahme ° C.
Hammeltalg	43·2	2·8
„	43·2	4·2
Rindertalg (für Schmierzwecke) . . .	42·8	4·4
Knochenfett	32·6	0·8
„	32·6	—
White Grease, amerikanisches	25·0	4·9
Paraffin schottisch, 118°—120° F. . .	50·4	0
Dasselbe	50·4	0
Dasselbe	50·4	0
Paraffin schottisch, 110°—112° F. . .	47·0	0
Schuppenparaffin, Galizien	47·0	0
Ceresin	68·0	0·3
„	67·9	0·3
Butterfett	28·6	1·3
Kokosöl	22·6	3·0
„	22·7	—
Chinesisches Pflanzenwachs	30·8	2·3

Einer späteren Mitteilung von Shukoff[1]) nach, ist der Vakuummantel zur Erstarrungspunktsbestimmung nicht unumgänglich nötig. Sowohl der vereinfachte Shukoffsche Apparat, als auch

[1]) Chem.-Ztg. 1901. 1111.

ein von Schtschawinsky angegebener Apparat zur Erstarrungspunktsbestimmung von besonders niedrig schmelzenden Substanzen, wie Ölsäure, können von der Firma F. Hugershoff in Leipzig bezogen werden.

Die Art der Verseifung und die Dauer der Verseifung sind nach Wolfbauer auf die spätere Bestimmung des Erstarrungspunktes der Fettsäuren ohne Einfluß, wenn bei der Verseifung mit alkoholischem Kali der Alkohol gut verjagt wurde. Einen bedeutenden Einfluß übt jedoch nach Wolfbauer und Shukoff die Feuchtigkeit der Fettsäure auf den Erstarrungspunkt aus. Derselbe kann bei nicht getrockneter Fettsäure bis zu $0{\cdot}6^0$ C. niedriger gefunden werden als bei getrockneter (Wolfbauer). Der Einfluß der Eprouvettenweite auf die Höhe des Erstarrungspunktes wurde von Wolfbauer gleichfalls eruiert. In einer $2^1/_2$ cm weiten Eprouvette ergaben sich durchschnittlich um ca. $0{\cdot}2^0$ C. niedrigere Erstarrungspunkte als in der normalen $3^1/_2$ cm weiten Eprouvette. Eine größere Weite der Eprouvette bis zu 7 cm war ohne Einfluß. Bemerkt sei noch, daß die Erstarrungspunktsbestimmungen niedrig schmelzender Körper (z. B. Kokosöl) viel längere Zeit beanspruchen als diejenigen höher schmelzender Substanzen, daß sie jedoch bei sorgfältiger Arbeit gleichfalls zuverlässige Resultate liefern.

Zur Bestimmung des Erstarrungs- oder Gefrierpunktes von Ölen kann man das Öl in ein Reagensglas bringen, in dessen Mündung man mittels eines nicht luftdicht schließenden Stopfens ein Thermometer einsetzt, dessen Teilung erst oberhalb des Stopfens beginnt. Das Gefäß wird in eine Kältemischung eingetaucht und zur Beobachtung von Zeit zu Zeit einen Augenblick herausgenommen.

In den königlichen, technischen Versuchsanstalten in Berlin sind von Martens[1]) und Hofmeister[2]) vergleichende Untersuchungen über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des „Kältepunktes von Schmierölen" angestellt werden. Hofmeister empfiehlt folgendes Verfahren.

Das Öl wird in ein Reagensglas von 15 mm Weite bis zu einer ca. 30 mm über dem Boden befindlichen, ringförmigen, mit weißer Farbe ausgelegten Strichmarke eingefüllt. Diese Gläser werden zu 8 bis 10 in ein Gestell eingesetzt, welches in die Salzlösung im Gefäß *a* aus vernickeltem Zinkblech eingestellt wird

---

[1]) Mitt. d. königl. techn. Versuchsanstalten. Berlin 1889. Ergänzungsheft V. 10 u. 1890. 53.

[2]) ibid. 1889. 24.

(Fig. 33 A und B). Der Ständer *c* trägt an dem Rohr *d* eine Scheibe, auf welche sich die Gläser aufsetzen, ferner zwei Ringreihen *g*, welche sie halten, Federn *h* zum Andrücken für jedes

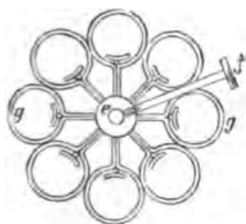


Fig. 33 *A*.

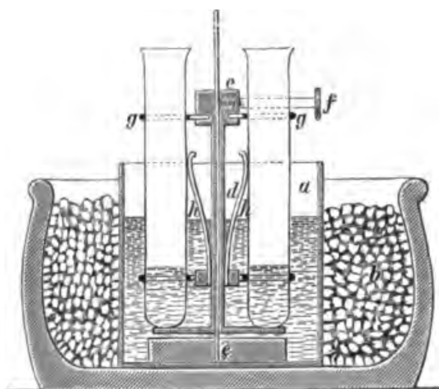


Fig. 33 *B*.

Gläschen und in dem dicken Teil *e* die Klemmschraube *f*. Das Gefäß *a* steht in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz im irdenen Gefäße *b*.

Als Salzlösungen zum Füllen des Gefäßes *a* dienen:

Zur Erzeugung von	oder nahezu	Name des Kälteüberträgers	Teile Salz in 100 Teilen Wasser
0° C.	0° C.	Destilliertes Wasser	—
— 2·85° C.	— 3° C.	Lösung von Kaliumnitrat . . .	13
— 5·0 ° C.	— 5° C.	Lösung von Kaliumnitrat und Kochsalz	13 3·3
— 8·7 ° C.	— 9° C.	Lösung von Chlorbaryum . . .	35·8
— 15·4 ° C.	— 15° C.	Lösung von Chlorammonium . .	25

Derartige Salzlösungen haben die Fähigkeit, einmal zum Gefrieren gebracht, so lange die Temperatur ihres Gefrierpunktes beizubehalten, als einerseits noch feste Bestandteile in der Lösung enthalten sind, und andererseits noch nicht die ganze Masse erstarrt ist. Man entspricht diesen Bedingungen durch zeitweises Herausnehmen der Lösungen aus der Kältemischung. Wenn die Salzlösungen beim Gefrieren die vorgenannte Eigenschaft zeigen sollen, ist es nötig, daß sich dabei Eis und Salz im Verhältnis der Lösung ausscheiden, was nach Annäherung an den Gefrierpunkt der Lösung durch Hineinwerfen eines Stückchens Eis und des gelösten Salzes erreicht wird.

Die Probe bleibt 1—2 Stunden in der Lösung, worauf bei kurzem Herausnehmen und Neigen des Reagensglases festgestellt wird, ob noch eine Änderung des Flüssigkeitsspiegels eintritt.

Die Temperatur, bei welcher ein Öl nicht mehr fließt, ist sein „Kältepunkt". Fließt es nicht mehr, so senkt man, nachdem es sofort in die kalte Lösung zurückversetzt ist, einen Glasstab ein und prüft es mit diesem nach etwa $^1/_4$ Stunde auf seine Beschaffenheit. Ist es dann noch leicht beweglich, so ist es als dünnsalbig zu bezeichnen; der Stab soll sich noch herausziehen lassen, ohne das Becherglas mit zu heben. Läßt sich der Stab schwer bewegen, und wird das Glas beim Herausnehmen mitgehoben, so ist das Öl dicksalbig. Zur näheren Bezeichnung der Konsistenz des noch halb flüssigen oder schon erstarrten Öles bedient man sich der Bezeichnungen: „schwer fließend, fadenziehend, dünnsalbig, dicksalbig, schmalzartig, butterartig, talgartig."

6. Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens.

Die Ansichten, ob die optischen Methoden verläßliche Anhaltspunkte für die Reinheit eines Fettes geben, gingen vor kurzer Zeit noch völlig auseinander. Namentlich Strohmer[1]) war der Ansicht, daß die Brechungsexponenten der Öle zu stark von ihrem Alter und der Art der Gewinnung abhängig sind.

Dagegen empfahlen erst Alexander Müller[2]) und Skalweit[3]) die Anwendung des Refraktometers zur Butteruntersuchung, und später legten Amagat, Jean,[4]) Wollny und andere dieser Untersuchungsmethode für die Prüfung der flüssigen und festen Fette, und namentlich auch der Butter, sowie des Schweinefettes mit Recht große Bedeutung bei.

Müller und Skalweit bedienten sich bei ihren Untersuchungen des Abbeschen Refraktometers, bei welchem die Bestimmung des Grades des Lichtbrechungsvermögens durch Beobachtung der Totalreflexion, welche die in sehr dünner Schichte zwischen Prismen aus stärker brechender Substanz eingeschlossene Flüssigkeit an durchfallenden Strahlen ergibt, erfolgt.[5]) Man kann mit Hilfe des Instrumentes auch Flüssigkeiten untersuchen, die in

[1]) Zeitschr. f. Zuckerindustrie 1889. 189.
[2]) Archiv d. Pharmacie 1886. 210.
[3]) Repertorium der analytischen Chemie 1886. 181 u. 235.
[4]) Compt. rend. 1889. 109. 616 u. Mon. scientif. 1890. 215 u. 1890. 346.
[5]) Abbe, Neue Apparate etc. Jena 1874.

dickeren Schichten undurchsichtig sind, da zur Untersuchung ein einziger Tropfen der Flüssigkeit genügt. Die Beobachtung, die mit diffusem Tages- oder Lampenlicht vorgenommen wird, besteht in einer einfachen Einstellung mit nachfolgender Ablesung an einem Gradbogen, welcher den Brechungsindex unmittelbar ergibt.

Der Apparat (Fig. 34) besteht im wesentlichen aus einem

Fig. 34.

aus zwei Flintglasprismen zusammengesetzten Doppelprisma. Die zu untersuchende Flüssigkeit ist als dünne (ca. 0·05 mm Dicke) Schichte zwischen den beiden Prismen eingeschlossen. Die genaue Regulierung der Dicke der Flüssigkeitsschichte wird automatisch, d. h. durch das Aufeinanderliegen der beiden Prismenfassungen erreicht. Das Doppelprisma ist mit einer Alhidade J verbunden, und mit dieser auf einem geteilten Sektor S drehbar. Der Sektor trägt ein Beobachtungsfernrohr, mit welchem er um eine horizontale Achse umlegbar ist. Das Fernrohr trägt vor seinem

Objektiv ein System aus zwei drehbaren Amicischen Prismen (Kompensator zur Achromatisierung der Grenzlinie der Totalreflexion), deren Drehung an einer geteilten Trommel abgelesen werden kann.

Im Interesse einer bequemen Handhabung des Refraktometers ist der Sektor mit Fernrohr, Doppelprisma und Alhidade zum

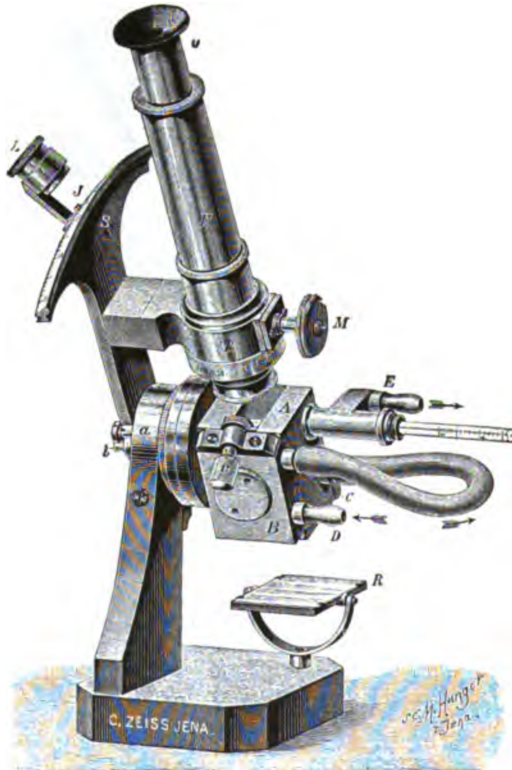


Fig. 35.

Umlegen eingerichtet. Die Fig. 34 zeigt den Apparat in der Beobachtungsstellung: der Sektor ist auf Anschlag an den Stift *a* eingestellt. In der anderen Extremstellung des Sektors — Anschlag des Stiftes *d* von unten an *a* —, in welcher das Doppelprisma dem Beobachter zugewandt ist, findet die Beschickung des Prismas mit der zu untersuchenden Flüssigkeit statt. Die beiden in der Figur mit *b* und *c* bezeichneten Stifte dienen als Anschläge für die Alhidade *J*, die unterhalb *b* und *d* an dem Träger des Refraktometers befindlichen Schrauben (Druck- und Zugschraube)

für die Regulierung des Ganges der beim Umlegen des Sektors in Aktion tretenden Drehungsachse.

Die Teilung des Sektors gibt den Brechungsindex bis auf die dritte Dezimalstelle genau an, und durch Schätzung der Intervalle mit Hilfe einer mit dem Zeiger fest verbundenen Ablesclupe kann die vierte Dezimale auf etwa zwei Einheiten genau bestimmt werden. Die Ablesung der Trommel des Kompensators liefert die Daten zur Berechnung der Dispersion mit Hilfe einer beigegebenen Tabelle. Das Refraktometer ist für die Bestimmung von Brechungsindices zwischen 1·30 und 1.70 anwendbar.

Ein Abbesches Refraktometer mit heizbaren Prismen ist in Fig. 35 abgebildet. Die Vorrichtung zum Erwärmen der Refraktometerprismen gründet sich in der Hauptsache auf die von R. Wollny vorgeschlagene Anwendung eines die Glasprismen einschließenden doppelwandigen Metallgehäuses *A* und *B*, durch welches Wasser von bestimmter Temperatur geleitet wird. Der Eintritt des Wasserstromes erfolgt bei *D* der Austritt bei *E*. Eine gleiche Heizkammer findet sich auch bei dem Butterrefraktometer, Fig. 36. Zum Öffnen und Schließen des Doppelprismas dient eine nach Art eines Bajonettverschlusses eingerichtete Schraube *v* in Fig. 35, bezw. *F* in Fig. 36.

Die weiteste Verbreitung dürfte unter den Refraktometern das schon erwähnte Zeißsche Butterrefraktometer (Fig. 36)[1]) gefunden haben, bei welchem die Messung des Brechungsindex durch Ablesung der Lage der Grenzlinie auf einer 100teiligen Okularskala in dem mit dem Refraktometerprisma in feste Verbindung gebrachten Fernrohre erfolgt. Die Werte der Okularskala können entweder direkt miteinander verglichen, oder mit Hilfe einer dem Apparate beigegebenen Tabelle in Brechungsindices umgerechnet werden.

Beim Butterrefraktometer wird die Achromasie der Grenzlinie der Totalreflexion für eine bestimmte Substanz oder eine bestimmte Art von Substanzen statt durch eine besondere Kompensationsvorrichtung durch die Refraktometerprismen selbst herbeigeführt,[2]) indem nämlich die Farbenzerstreuung bei der totalen Reflexion zwischen Glas und Substanz gerade kompensiert wird durch die Farbenzerstreuung an der Austrittsfläche des Doppelprismas.

Infolgedessen erscheint die Grenzlinie für die der Brechung der Prismen zu Grunde gelegte Normalsubstanz oder Normal-

---

[1]) Eine ausführliche Beschreibung der Konstruktion des Instrumentes siehe Pulfrich, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1898. 107.

[2]) D. R.-P. No. 65803.

lösung farblos (achromatisiert), während alle anderen in ihrem Brechungs- und Dispersionsvermögen verschiedenen Körper eine mehr oder weniger blau oder rot gefärbte Grenzlinie ergeben, welch' letztere aber immer noch eine ausreichend sichere Ablesung ihrer Lage gestattet. Die Unterscheidung der Fette gründet sich in diesem Falle sowohl auf die Verschiedenheit der Lage der Grenzlinie, als auch auf die Verschiedenheit im Aussehen der-

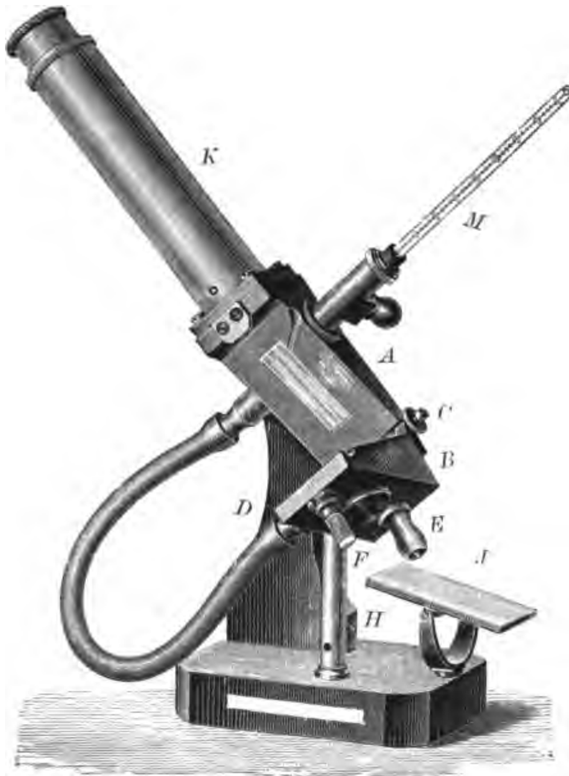


Fig. 36.

selben. Es ist sohin die Möglichkeit vorhanden, daß mit diesem Refraktometer Verfälschungen und Verunreinigungen erkannt werden, wenn die Brechungsindices der zu vergleichenden Öle die gleichen, ihre Dispersionen jedoch verschieden sind.

Die beiden Prismen sind in den zwei Metallgehäusen *A* und *B* enthalten. Je eine Fläche der Glasprismen ist frei. Das Gehäuse *B* ist um die Achse *C* drehbar, so daß die beiden freien Glasflächen der Prismen aufeinander gelegt und voneinander entfernt werden können.

Die beiden Metallgehäuse sind hohl; läßt man warmes Wasser hindurchfließen, so werden die Glasprismen erwärmt. An das Gehäuse *A* ist eine Metallhülse für ein Thermometer angesetzt, dessen Quecksilbergefäß bis in das Gehäuse *A* reicht. *K* ist das Fernrohr, in dem die von 0—100 eingeteilte Skala angebracht ist; *J* ist ein Spiegel, mit Hilfe dessen die Prismen und die Skala beleuchtet werden. Betreffs der Handhabung des Apparates sei auf die eingehende Gebrauchsanweisung der optischen Werkstätte Carl Zeiß in Jena verwiesen.

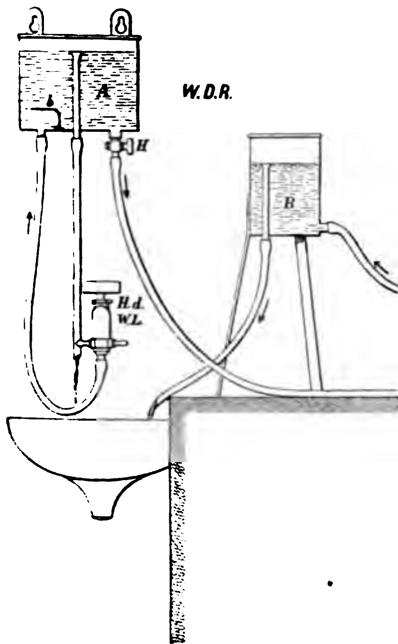


Fig. 37.

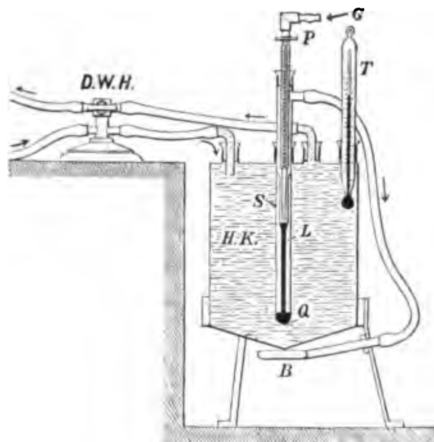


Fig. 38.

Die Heizung der Glasprismen beim Butterrefraktometer wird zweckmäßig mit Hilfe einer Heizvorrichtung, wie sie gleichfalls von der Firma Carl Zeiß hergestellt wird, vorgenommen. Die ganze Anordnung (Fig. 37 und Fig. 38) setzt sich zusammen aus einem Heizkessel (*HK*) von ca. 5 Liter Inhalt, einem Wasserdruckregulator (*WDR*), bestehend aus den beiden Gefäßen *A* und *B*, und einem Doppelwegehahn (*DWH*). Die Benutzung des Wasserdruckregulators und des Doppelwegehahnes ist bei Anwendung des Heizkessels nicht unbedingt erforderlich. Der Heizkessel, in welchem das durch den Druck der Wasserleitung mittelbar oder unmittelbar fortbewegte Wasser auf die gewünschte

höhere Temperatur gebracht wird, ist mit einem gewöhnlichen Thermometer *T*, einem Gasbrenner *GB* und einem Thermoregulator *S* versehen. Die Wirkung des letzteren beruht auf der Ausdehnung einer größeren Luftmenge *L*, durch welche das in dem unteren Teil des Regulators befindliche Quecksilber *Q* innerhalb der das Gaszuleitungsrohr einschließenden Kapillare in die Höhe gehoben wird. Die Handhabung des Heizkessels geschieht in der Weise, daß man das Wasser zuerst auf ca. 50° C. erwärmt, dann den Thermoregulator durch Drehen an *P* auf kleine Flammen einstellt und hierauf das Wasser durchlaufen läßt. Die Temperatur des Wassers fällt dann rasch um ca. 15° C., je nach der Durchflußgeschwindigkeit des Wasserstromes, und nähert sich langsam einem für längere Zeit anhaltenden, beliebig einzustellenden, nahezu konstanten Werte. Die bei direktem Anschluß des Heizkessels an die Wasserleitung vorhandenen Temperaturschwankungen werden vorwiegend durch die in der Wasserleitung vorhandenen Druckschwankungen hervorgerufen. Durch Einschaltung des Wasserdruckregulators (Gefäß *A* und *B* in Fig. 37) wird diese Störung völlig beseitigt.

Die Geschwindigkeit des Wasserstromes kann durch eine veränderte Einstellung des am Gefäß *A* angebrachten Hahnes, sowie durch Veränderung des Höhenunterschiedes der beiden Niveauflächen in *A* und *B* nach Belieben reguliert werden. Die Handhabung des Wasserdruckregulators geschieht in der Weise, daß man nach Regulierung der Geschwindigkeit des Wasserstromes den Hahn der Wasserleitung so stellt, daß durch den mittleren, senkrecht herabhängenden Schlauch nur ein schwacher Abschluß stattfindet. Der Doppelwegehahn *DWH* in Fig. 38 endlich gewährt die Möglichkeit, durch einen einfachen Handgriff den warmen Wasserstrom mit einem kalten vertauschen zu können und ist überall da von Wert, wo es darauf ankommt, sowohl die Lage der Grenzlinie für eine bestimmte Temperatur, als auch die Veränderungen zu ermitteln, welche die Lage der Grenzlinie durch die Temperatur erleidet.

Thörner[1]) empfiehlt zur Bestimmung des Brechungsexponenten fester Fette bei 60° C. Pulfrichs Refraktometer. Eine Neukonstruktion dieses Instrumentes ist in Fig. 39 abgebildet. Die Beobachtungen werden bei diesem Apparate mit Natriumlicht oder mit dem Lichte Geißlerscher (*H*) Röhren gemacht. Die Beleuchtung mit Natriumlicht geschieht mit Hilfe eines Reflexionsprismas, diejenige mit *H*-Licht mittels der Geißlerschen Röhre

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1889. 308.

und des Kondensors. Die beiden Beleuchtungsarten können durch eine kleine Ortsänderung des Prismas schnell gewechselt werden. Die Substanz kommt direkt auf die Oberfläche des Refraktometerprismas, wie es die Figur 40 zeigt. Sowohl das Prisma als auch die Substanz können mit Hilfe der Heizein-

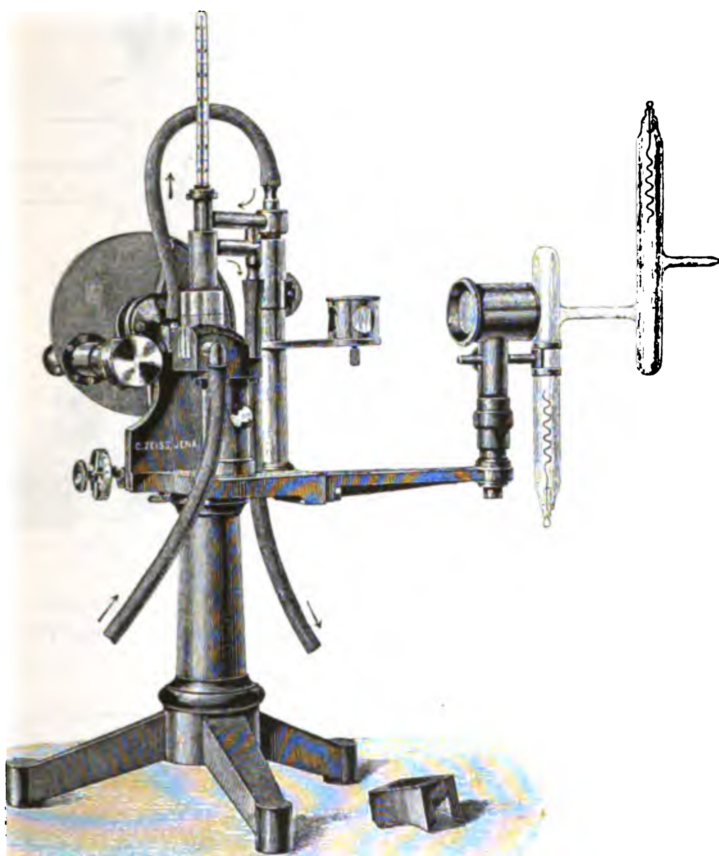


Fig. 39.

richtung *S* in Fig. 41 auf jede beliebige Temperatur erwärmt werden, indem man den Warmwasserstrom in der Richtung der gezeichneten Pfeile zirkulieren läßt. Zum Schutze der Flüssigkeit gegen Wärmeverluste durch Strahlung dient ein Holzstück (Fig. 39).

Aus dem mittels Fernrohr und Teilkreis gemessenen Winkel (*i*), unter dem der Grenzstrahl die Vertikalfläche des Prismas verläßt

(Fig. 40), und dem bekannten Index (N) des Prismas erhält man nach der Formel

$$n = \sqrt{N^2 - \sin i^2}$$

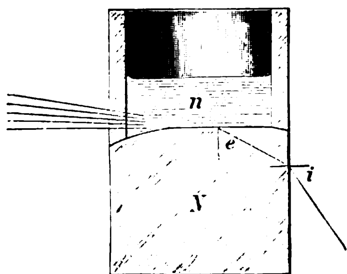


Fig. 40.



Fig. 41.

(am bequemsten mittels der Tabelle) direkt den Brechungsindex (n) der untersuchten Substanz für das benutzte Licht.[1])

Amagat und Jean haben ein eigenes Oleorefraktometer[2]) (Fig. 42) mit willkürlicher Skala, deren Teilstriche sie als Grade bezeichnen, konstruiert. Sie geben von ihrem Instrumente folgende Beschreibung:

„Die zu prüfende Substanz wird in einen kleinen aufrecht stehenden Metallzylinder A gefüllt, welcher mit, im Winkel von

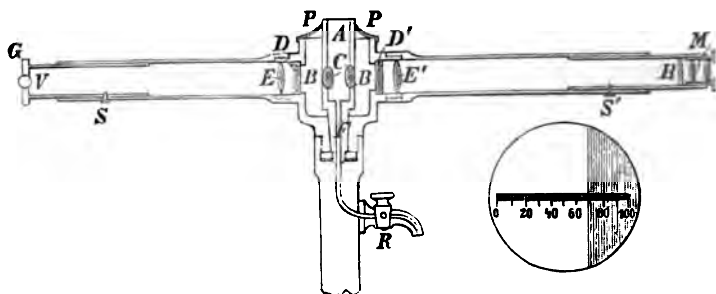


Fig. 42.

107° zueinander geneigten, Glasplatten C versehen ist. Dieses Prisma ist in ein zweites, zylindrisches Metallgefäß eingesetzt.

[1]) Die detaillierte Beschreibung des Apparates samt allen Hilfseinrichtungen enthält die Gebrauchsanweisung der Firma Carl Zeiß in Jena.

[2]) Verfertigt von A. Dubosc in Paris.

welches zwei parallele Fenster *B* aufweist. Die dieselben verschließenden Glasplatten stehen senkrecht auf die Richtung des Kollimators und des Visierapparates und sind in dieser Lage unabänderlich fixiert. Der auf diese Weise erhaltene ringförmige Raum um das Prisma ist mit einem „Normalöl“ (huile type) gefüllt. Die Ablenkungen werden auf einer sehr kleinen, durchsichtigen, photographischen, willkürlich geteilten Skala *H* abgelesen, welche sich vor dem Okular *M* befindet und das vom Kollimator entworfene Bild auffängt. Dieses Bild wird durch den vertikal stehenden Rand eines Schiebers entworfen, welcher das Gesichtsfeld in eine dunkle und eine helle Partie teilt. Der Apparat wird durch einen zur Entleerung des Prismas dienenden Hahn *R* und durch ein als Bad dienendes Umhüllungsgefäß vervollständigt, welches zur Temperaturregulierung benützt wird. Der Schieber läßt sich mit Hilfe einer Stellschraube in der Weise einstellen, daß das Instrument auf 0 steht, wenn man das Normalöl oder im allgemeinen jede beliebige Flüssigkeit, in das Prisma und in den ringförmigen Raum einfüllt.“

Ist in das Prisma ein anderes Öl als in dem ringförmigen Raume eingefüllt, so erhält man, je nachdem dieses Öl ein größeres oder geringeres Brechungsvermögen hat als das Normalöl, Ablenkungen nach rechts oder nach links oder positive oder negative Grade am Oleorefraktometer.

Das Oleorefraktometer gestattet geringe Unterschiede zwischen dem Brechungsvermögen zweier Öle leicht zu erkennen. Das Normalöl und das zu prüfende Öl besitzen bei demselben stets die gleiche Temperatur. Feste Fette können mit Hilfe des Apparates, welcher hauptsächlich in Frankreich verwendet wird, in geschmolzenem Zustande untersucht werden.

Zur Vermeidung allzu hoher Temperaturen bei Bestimmung der Brechungsexponenten hochschmelzender Fette und Wachsarten, hat in letzter Zeit G. Marpmann[1]) empfohlen, die betreffenden Fette und Wachsarten in ätherischen Ölen zu lösen und die Brechungsexponenten dieser Mischungen zu bestimmen. Nachdem der Brechungsindex einer Mischung gleich ist dem arithmetischen Mittel aus den Brechungsindices der Komponenten, sobald zwischen diesen chemische Umsetzungen nicht stattfinden,[2]) läßt sich der Brechungsindex der Fett- oder Wachsprobe leicht berechnen. Besteht die Mischung aus gleichen Teilen *a* und *b*, so ist ihr Brechungsindex:

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 65.
[2]) Bullet. soc. chim. 9. 244 u. 248.

$$nD(a+b) = \frac{nD(a) + nD(b)}{2} \quad \text{oder} \quad nD(b) = 2\,nD(a+b) - nD(a);$$

als ätherisches Öl wird von Marpmann Pfefferminzöl empfohlen, welches bei 40° C. eine Refraktion von 50° (Zeiß' Butterrefr.) besitzt.

Nach den Erfahrungen, welche Dieterich mit dem Butterrefraktometer gemacht hat zeigen im allgemeinen Fette um so niedrigere Refraktometerzahlen, je höher ihr Schmelzpunkt ist. Die Fettsäure weist auch stets ein geringeres Brechungsvermögen auf, als das derselben entsprechende Neutralfett.

Über die Anwendung der refraktometrischen Methode vergl.: Glycerin (Kap. IX), Flüssige Fette (Kap. X), Butterfett, Schweinefett und Ölsäure.

7. Bestimmung des optischen Drehungsvermögens.

Bishop[1]) und Peter[2]) haben auch das Polarimeter zur Prüfung der flüssigen Fette herangezogen. Sie verwenden das Saccharimeter von Laurent und geben die Rotation in Saccharimetergraden an.

Zur polarimetrischen Untersuchung der Fette kann jeder Polarisationsapparat benutzt werden. In erster Linie werden sich für diesen Zweck ebenso wie für die zuckertechnischen Untersuchungen die Halbschattenapparate eignen, von welchen hier der Halbschattenapparat mit Keilkompensation von F. Schmidt und Haensch und der Apparat von Laurent beschrieben seien.

Der Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch (Fig. 43) enthält folgende Bestandteile:

1. eine konvexe Linse L (welche sich der Lichtquelle zunächst befindet), durch welche die Lichtstrahlen zu dem Hauptbestandteile des Apparates, dem
2. Halbschattenprisma P gelangen; dieses, ein aus zwei Prismen zusammengesetztes Zwillingsnikol, dient als Polarisator und bringt die gleichmäßige Beschattung des Gesichtsfeldes hervor. Eine an dem Prisma befindliche, senkrechte Fuge, welche durch das Zusammentreten zweier Schnittflächen in der oberen Hälfte des Prismas entsteht, teilt als feiner Strich das Gesichtsfeld in zwei Halbscheiben.

---

[1]) Journ. Pharm. Chim. 16. 300.
[2]) Chem.-Ztg. Rep. 1887. 267.

3. Das Beobachtungsrohr *R*.

Der vordere, dem Auge des Beobachters zugekehrte Teil, der Okularteil, enthält

4. den Rotationskompensator *C*, von dessen beiden, gleichdrehenden Quarzkeilen *a*, feststehend, den Nonius und *b*, verschiebbar, die Skala trägt; *c* stellt eine den Quarzkeilen entgegengesetzt drehende Quarzplatte vor. Sodann folgt
5. das analysierende Nikol *A* und schließlich
6. das Fernrohr *J*, welches so eingestellt wird, daß der das Gesichtsfeld teilende, senkrechte Strich dem Auge klar und deutlich erscheint.

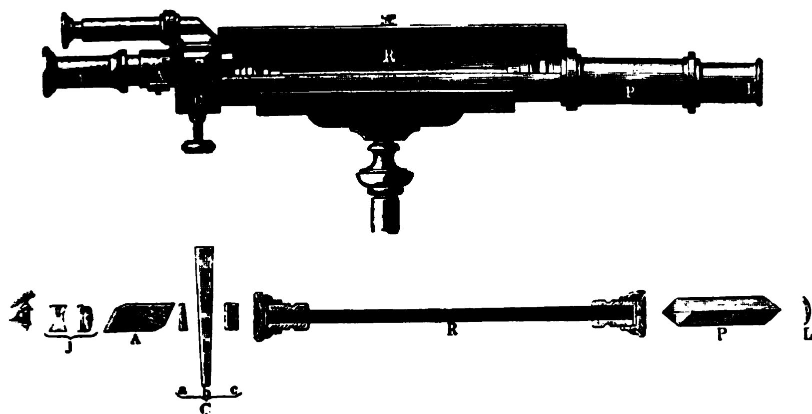


Fig. 43.

Bei der Nullpunktseinstellung zeigt der Apparat gleichmäßige Beschattung beider Hälften des Gesichtsfeldes. Dieselbe ändert sich jedoch bei Verschiebung der Skala oder nach Einschaltung einer die Polarisationsebene drehenden Substanz; im letzten Falle ist zur Wiederherstellung der gleichmäßigen Beschattung der beiden Hälften des Gesichtsfeldes eine entsprechend große Verschiebung des Quarzkeiles *b* erforderlich. Durch die Veränderung der Dicke des Keilpaares wird die optische Wirkung der eingeschalteten Substanz ausgeglichen oder kompensiert. Sobald beide Hälften des Gesichtsfeldes wieder gleichmäßige Beschattung zeigen, wird abgelesen.

Der in Frankreich viel benutzte Apparat von Laurent (Fig. 44) gestattet eine direkte Messung der durch polarisierende Substanzen hervorgerufenen Drehung der Polarisationsebene. Der Gebrauch gewöhnlicher Lampen ist bei diesem Apparate, bei welchem Natriumlicht in Anwendung kommt, ausgeschlossen.

Das Natriumlicht trifft zunächst bei *B* eine die Beleuchtung verstärkende Linse und dann bei *E* eine dünne Schicht Kaliumbichromat oder eine zwischen parallelen Glasplatten eingeschlossene Lösung dieses Salzes, welches nur einfarbiges, gelbes Licht durchläßt. Dieser Vorrichtung folgt bei *R* das polarisierende, doppeltbrechende Nikol, welches vermittels des Armes *K* und der Hebelvorrichtung *UXJ* in der Richtung der Längsaxe etwas gedreht werden kann.' Diese Einrichtung bezweckt, dem Gesichtsfelde mehr oder weniger Licht zu geben.

Als Hauptbestandteil des Apparates befindet sich bei *D* ein rundes Diaphragma, welches eine Glasplatte enthält, deren eine Hälfte von einem dünnen, in bestimmter Weise geschliffenen Quarz-

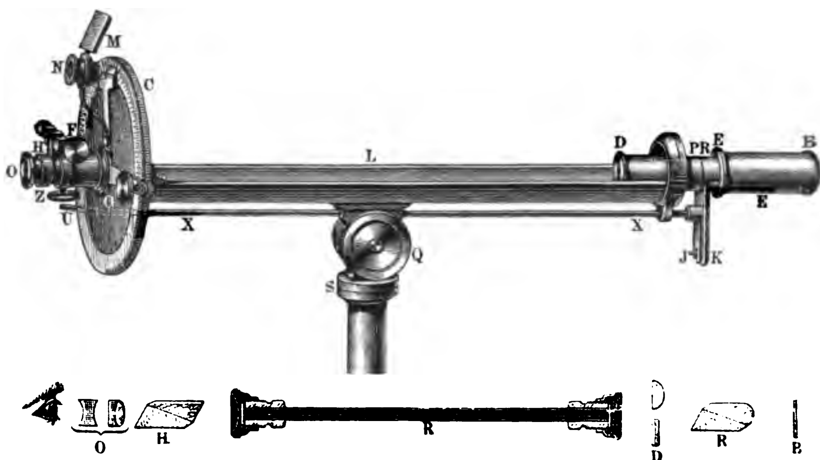


Fig. 44.

plättchen bedeckt ist. Die senkrechte Grenzlinie dieses Quarzes teilt das Gesichtsfeld in zwei gleiche Halbscheiben. *L* ist das Lager für die Beobachtungsröhre *R*, *C* eine Scheibe mit Teilung, auf der mit Hilfe eines Nonius an der Skala (welche gewöhnlich ebenso wie beim vorher beschriebenen Apparate Zuckerprozente ausdrückt) abgelesen werden kann. Bei *H* befindet sich das analysierende Nikol in einer Rohrhülse, welche mit Hilfe des Schenkels und des gezahnten Triebes *G* drehbar ist. Vorne ist das Fernrohr *O* angebracht und oben der Nonius nebst einem auf dessen Teilung gerichteten Vergrößerungsglas *N*. *M* ist ein kleiner Spiegel, welcher den Nonius und die Ablesungsstelle der Gradteilung beleuchtet, und *F* die Regulierschraube, mit Hilfe welcher der Nullpunkt eingestellt und korrigiert wird. Durch die Schraube *Z*

wird das Nikol nach erfolgter Korrektion in der richtigen Lage festgehalten.

Die eine unbedeckte Seite des Diaphragmas läßt das durch das Prisma *R* polarisierte Licht ohne Ablenkung durch, in der anderen Hälfte wird es durch die Quarzplatte abgelenkt.

Wird nach Einstellung des Nullpunktes eine Substanz eingeschaltet, welche die Polarisationsebene dreht, so wird die Gleichartigkeit der Beleuchtung beider Kreishälften gestört, und der Analysator muß so weit bei rechtsdrehenden Körpern nach rechts, bei linksdrehenden nach links gedreht werden, bis die gleichmäßige Beschattung beider Flächen wieder erzielt wird. Die Größe des Winkels, um den das Nikol gedreht werden mußte, entspricht dem Drehungsvermögen der untersuchten Substanz.

Zur Prüfung nur wenig gefärbter Öle können auch andere Polarisationsapparate (Farbenapparate), wie z. B. derjenige von Soleil-Ventzke-Scheibler etc., Verwendung finden.

Trübe Öle müssen vor der polarimetrischen Prüfung filtriert werden, zu dunkle Öle werden mit Tierkohle entfärbt (siehe auch flüssige Fette, Kap. X).

8. Bestimmung der elektrischen Leitungsfähigkeit.

Palmieri[1]) hat zur Vergleichung des elektrischen Leitungsvermögens verschiedener Öle einen eigenen Apparat, das „Diagometer“, konstruiert, welchen er insbesondere zur Prüfung des Olivenöles auf seine Reinheit empfiehlt.

Das elektrische Leitungsvermögen eines Öles steigt nach A. Bartoli[2]) mit der Temperatur; es steigt ferner bei trocknenden Ölen durch die Sauerstoffaufnahme an der Luft mehr als bei nicht trocknenden Ölen. Auch beim Ranzigwerden der Öle ist eine geringe Zunahme des elektrischen Leitungsvermögens zu konstatieren. Feste Fette verhalten sich im allgemeinen analog. Besonders charakteristisch ist unter denselben das Verhalten der Muskatbutter, welche bei ihrer Schmelztemperatur ein plötzliches Steigen des elektrischen Leitungsvermögens zeigt.

9. Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur.

Nach Crismer[3]) schwankt die kritische Lösungstemperatur eines und desselben Fettes in Alkohol (von dem spez. Gew. 0·8195

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 6. 1157.

[2]) Il nuovo Cimento 1890. 28. 25.

[3]) Bullet. de l'Assoc. Belge des Chimistes 1895, 145; 1896, 359; 1897, 312.

bei 15·5° C.) nur zwischen sehr engen Grenzen, so zwar, daß es möglich ist, durch Bestimmung dieser Temperatur einen Anhaltspunkt zu erhalten, ob das betreffende Fett einen Zusatz bekommen hat oder nicht. Crismer verfährt zur Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur in der Weise, daß er in einem 9 cm langen und 5 mm weiten Röhrchen einige Tropfen des zu untersuchenden Fettes mit der ein- bis zweifachen Menge 90%igen Alkohols übergießt. Das Röhrchen wird, nachdem es zugeschmolzen wurde, an einem empfindlichen Thermometer befestigt, und in konzentrierte Schwefelsäure getaucht, welche erhitzt wird. Wenn der Trennungsmeniskus der beiden Flüssigkeiten eine gerade Linie bildet, wird vorsichtig geschüttelt, wobei sich die beiden Flüssigkeiten mischen und Lösung eintritt. Nun läßt man unter sorgfältiger Beobachtung der Temperatur erkalten und notiert die Temperatur, bei welcher die Mischung, nachdem vorher Trübung eingetreten ist, sich wieder trennt. Die abgelesene Temperatur ist die kritische Lösungstemperatur.

Wenn dieselbe nicht über 78° C., dem Siedepunkte des Alkohols, liegt, kann die Bestimmung in einem offenen Glasröhrchen vorgenommen werden. In diesem Falle wird das Röhrchen mit einem Kork verschlossen, welcher ein Thermometer eingesetzt enthält, dessen Quecksilberkörper sich in der Flüssigkeit befindet. Das das Fett und den Alkohol enthaltende Röhrchen wird in ein größeres Rohr, welches als Luft oder Wasserbad dient, eingesetzt und in demselben erhitzt.

Bemerkt sei noch, daß die kritische Lösungstemperatur von Mischungen näherungsweise gleich ist dem arithmetischen Mittel der kritischen Lösungstemperatur der einzelnen Komponenten.

10. Bestimmung der Verbrennungswärme.

G. Marpmann[1]) und H. C. Shermann und J. F. Snell[2]) haben beinahe gleichzeitig darauf hingewiesen, daß auch die Verbrennungswärme der Fette bei der Prüfung derselben auf ihre Reinheit herangezogen werden kann. Nach den Untersuchungen der letzteren besitzen beispielsweise Spermaceti-, Harz- und Mineralöl einen weitaus höheren, kalorischen Wert als die fetten Öle. Ricinusöl zeigt unter fetten Ölen einen auffallend niedrigen kalorischen Wert, welcher sich dadurch erklärt, daß dieses Öl hauptsächlich aus dem Triglycerid einer Oxyfettsäure besteht.

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 65.

[2]) Journ. of Amer. Chem. Soc. 1901. 164.

Die kalorischen Werte von alten Fettproben mit erhöhtem, spezifischen Gewichte und erniedrigter Jodzahl sind ferner geringer als diejenigen der frischen Fette.

11. Bestimmung des kapillarimetrischen Verhaltens.

Die Kapillaranalyse wurde von F. Goppelsroeder[1]) zur Erkennung und Identifizierung der Öle herangezogen. Goppelsroeder hat die Steighöhen einer größeren Anzahl von vegetabilischen und animalischen Ölen in Filtrierpapierstreifen von je 24 zu 24 Stunden bestimmt und die Versuchsergebnisse in graphischen Tafeln niedergelegt. Unter den untersuchten Pflanzenölen stieg das Ricinusöl am wenigsten, das Leinöl am höchsten. Von den untersuchten animalischen Ölen wies eine Probe Stearinöl die größte, eine Probe Ochsenklauenöl die geringste Steighöhe auf.

[1]) F. Goppelsroeder, Kapillaranalyse, pag. 83. Basel 1901.

V.

Elementaranalyse der Fette.

Die Elementaranalyse leistet bei technischen Untersuchungen der Fette im allgemeinen nur geringe Dienste, da der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt der meisten Fette nur sehr wenig differiert. Es geht dies schon daraus hervor, daß jene Glyceride, welche die Hauptmasse der meisten Fette ausmachen, nämlich Palmitin, Stearin, Oleïn und Linoleïn, nahezu die gleiche Zusammensetzung haben, nämlich:

	Palmitin	Stearin	Oleïn	Linoleïn
	$C_{51}H_{98}O_6$	$C_{57}H_{110}O_6$	$C_{57}H_{104}O_6$	$C_{57}H_{98}O_6$
C	75·93	76·85	77·38	77·90
H	12·16	12·36	11·76	11·16
O	11·91	10·79	10·86	10·94.

Größere Unterschiede in der elementaren Zusammensetzung zeigen gegenüber den angeführten Fetten insbesondere oxydierte, trocknende Öle und Fette, welche die Glyceride von Oxyfettsäuren enthalten, wie z. B. das Ricinusöl.

Eine Zusammenstellung über die elementare Zusammensetzung einiger Fette findet sich in: J. König: „Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel." Berlin, Verlag von Julius Springer. Nach derselben Quelle besteht eine geringe Differenz in der Zusammensetzung der tierischen Fette in der Richtung, daß die Fischfette mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff enthalten, als die Fette der Wiederkäuer.

Als Beispiel sei die Zusammensetzung einiger Fette angeführt:

		C	H	O
Rindertalg .		76·50	11·91	11·59
Schweinefett .		76·54	11·94	11·52
Butterfett . .		75·63	11·87	12·50
Leinöl . .	1.	76·80	11·20	12·20
„	2.	77·80	11·20	11·00
„	3.	78·00	11·00	11·00
Rüböl . .	1.	77·99	12·03	9·98
„	2.	78·20	12·08	9·72
„	3.	77·91	12·02	10·07.

Bei der Identifizierung von Fettsäuren oder anderen völlig gereinigten Bestandteilen von Fetten und Wachsarten wird die Elementaranalyse gute Dienste leisten.

Sehr wichtig ist in einzelnen Fällen die Bestimmung eines Gehaltes an Chlor, Schwefel, Phosphor und Metalloxyden.

Chlor.

Zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Chlor, welches in Form von Chloriden, namentlich von Kochsalz, vorhanden ist, schüttelt man das Fett oder Öl mit warmem Wasser, dem man zweckmäßig einige Tropfen Salpetersäure zusetzt, zieht die wässerige Schicht ab und versetzt mit einer Lösung von Silbernitrat (s. auch unter Butter).

Es ist aber auch zuweilen beobachtet worden, daß Fette Chlor enthalten, welches sich durch Ausschütteln mit Wasser nicht entfernen läßt, sondern in Form von Chloradditions- oder Substitutionsprodukten vorhanden ist. Das Chlor ist dann meist durch ein schlecht durchgeführtes Bleichverfahren in das Fett gelangt. Der Chlorgehalt mancher Partien Wollfett dürfte sich dadurch erklären lassen, daß beim Transporte überseeischer Wollen die Schiffsladeräume mit Chlorkalk desodorisiert werden.

Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Chlors in organischen Substanzen sind in der Fettanalyse nur dann anwendbar, wenn der Chlorgehalt ein großer ist, was aber nur sehr selten der Fall sein dürfte. In solchen Fällen kann man die Substanz nach Carius im Rohr mit Salpetersäure und Silbernitrat erhitzen, oder man kann sie mit gebranntem Kalk glühen oder endlich mit Soda und Salpeter schmelzen.

Zum Nachweis geringerer Chlormengen muß man weit mehr Substanz nehmen, als bei den genannten Proben möglich ist. Schmilzt man mit Soda und Salpeter, so hat man nach Holde

noch speziell darauf Rücksicht zu nehmen, daß der Salpeter häufig etwas chlorsaures Kali enthält, dessen Gegenwart sich bei der blinden Probe nicht verrät, welches aber beim Schmelzen mit dem Fett zu Chlorkalium reduziert wird.

Qualitativer Nachweis. Man erwärmt ca. 25 g Fett gelinde mit 100 ccm chlorfreier Salpetersäure von 1·4 spez. Gew. und ein wenig Silbernitratlösung in einer Retorte von 1 l Inhalt, deren Tubus durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschließbar und deren Hals durch ein angeschmolzenes Glasrohr um ca. 1 m verlängert ist. Die Retorte wird so aufgestellt, daß das Glasrohr als Rückflußkühler dient. In Ermangelung einer solchen Retorte kann man auch einen geräumigen Kolben nehmen. Nach einiger Zeit beginnt eine stürmische Reaktion, bei deren Eintreten man die Flamme entfernt. Wenn das Aufschäumen

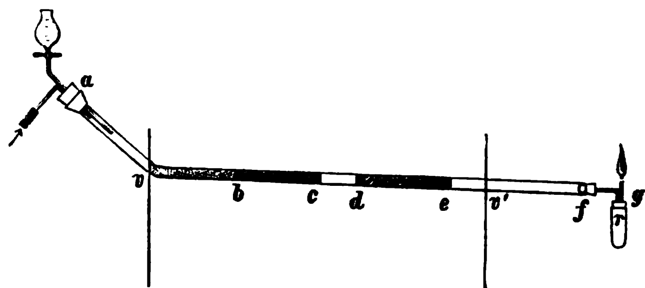


Fig. 45.

vorüber ist, hat sich, obwohl der größte Teil des Fettes noch aufschäumt, das gesamte Chlor, wenn solches im Fette vorhanden ist, als Chlorsilber in großen Flocken abgeschieden, welche teils zu Boden gesunken sind, teils an den Retortenwänden haften. Ein Gehalt von 0·01 % Chlor gibt sich auf diese Weise noch mit voller Sicherheit zu erkennen (Benedikt)[1].

Quantitative Bestimmung. Ein beiderseits offenes Rohr aus hartem Glas (Fig. 45) von 100—110 cm Länge und 11—12 mm lichter Weite wird an dem einen Ende trichterförmig erweitert und sodann im Abstande von etwa 15 cm von diesem Ende im Winkel von 45° nach aufwärts gebogen. Man schiebt einen Asbestpfropfen bis *b* ein, füllt eine ca. 25 cm lange Schicht gepulverten Kalk ein und hält dieselbe mittels des Asbestpfropfens *c* fest. Eine zweite 15—20 cm lange Kalkschicht wird durch die

[1]) Pharmaceutische Zeitung 1894, No. 55.

Asbestpfropfen *d* und *e* festgehalten. Man klopft das Rohr zur Bildung eines Kanals in horizontaler Lage auf den Tisch auf, füllt den Raum von *b* bis *v* mit Porzellanscherben an und legt das Rohr in den Verbrennungsofen ein, der von *v* bis *v'* reicht. Das Ende *a* des Rohrs wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung das im Winkel von 45° abgebogene Abflußrohr eines Hahntrichters hindurch geht, während die andere Bohrung ein Glasrohr aufnimmt, durch welches man einen ganz langsamen Strom von Luft oder, um jede Möglichkeit einer spurenweisen Bildung von Cyan auszuschließen, von Kohlensäure hindurchgehen läßt.

An das Rohrende *f* setzt man eine Eprouvette an, in welcher sich etwas Teer ansammelt, und läßt das entstehende Leuchtgas bei *g* herausbrennen. Die zur Füllung des Rohrs verwendeten Materialien müssen vollständig chlorfrei sein. Der Asbest wird vor seiner Verwendung mit konzentrierter Salpetersäure angefeuchtet und dieselbe auf dem Wasserbade verdampft; dann wäscht man ihn durch Dekantation mit Wasser und glüht ihn aus. Kann man keinen vollständig chlorfreien Kalk beschaffen, so bestimmt man den Chlorgehalt in mindestens 100 g, wägt die zur Fällung verwendeten Mengen und zieht die im Kalk enthaltene Chlormenge von dem Resultate ab.

Das Trichterrohr ist zweckmäßig kalibriert, so daß man die Menge des abgelaufenen Fettes jederzeit annähernd schätzen kann. Der Hahntrichter wird mit ca. 100 g des Fettes gefüllt und gewogen. Man erhitzt das Rohr, nachdem der Trichter eingesetzt ist, von *b* bis *v'*, nicht aber zwischen *v* und *b*, zur Rotglut, läßt einen ganz schwachen Kohlensäurestrom hindurchgehen und tropft nun das Fett langsam aus dem Hahntrichter zu, und zwar etwa 8—10 Tropfen in der Minute oder 7 bis höchstens 10 g in der Stunde. Bei festen und halbflüssigen Fetten ist es notwendig, eine kleine Flamme in einiger Entfernung unter dem Hahntrichter stehen zu lassen, um das Fett flüssig zu erhalten. Das Fett wird in dem Raume zwischen *v* und *b* allmählich vorgewärmt und endlich bei *b* vergast. Die Höhe der Flamme bei *g* gibt das Maß für den Gang der Destillation.

Hat man nach 3—5 Stunden 25—30 g abfließen gelassen, so unterbricht man den Zufluß, wartet, bis die Flamme bei *g* erloschen ist, und löscht den Ofen ab. Nach dem Erkalten klopft man jede der beiden Kalkschichten gesondert in eine Reibschale heraus, befeuchtet die schwarze Masse mit etwas Alkohol, zerreibt und verdünnt mit Wasser. Auch das Rohr wird mit etwas Alkohol, dann mit Wasser und verdünnter Salpetersäure ausgespült. Unter-

läßt man das Befeuchten mit Alkohol, so dringt das Wasser in den mit viel Kohle durchsetzten Kalk nur schwer ein. Der gut verriebene Inhalt einer jeden Schale wird in je ein Becherglas entleert, darin erst einige Male mit heißem Wasser, dann mit verdünnter Salpetersäure extrahiert, und die Filtrate mit Silberlösung gefällt. Bei richtig geleiteter Operation enthält die zwischen *d* und *e* liegende Kalkschicht kein Chlor. Man läßt das Chlorsilber, ohne zu erwärmen, vollständig absetzen, filtriert, trocknet, äschert im Porzellantiegel ein, befeuchtet den Rückstand mit Salpetersäure, setzt einen Tropfen Salzsäure hinzu, verdampft zur Trockene und erhitzt bis zum Schmelzen des Chlorsilbers. Nun extrahiert man zur Entfernung etwa anhaftenden Kalks mit Salpetersäure, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet und bringt nach gelindem Glühen zur Wägung. Durch Zurückwägen des Hahntrichters ermittelt man die verbrauchte Fettmenge.

Zur Prüfung der Methode wurde rohes Ölsäurechlorid mit 21·39 % Chlorgehalt verwendet und aus diesem durch Verdünnen mit technischer Ölsäure Mischungen von bekanntem Chlorgehalt hergestellt. Dabei wurden folgende Zahlen gefunden:

		Chlor gefunden		Chlor berechnet
		1.	2.	
Mischung	I	0·0220	0·0235	0·0225
„	II	0·0877	0·0869	0·0894
„	III	0·235	—	0·232

Das Verfahren ist somit mindestens auf 0·005 % genau (Benedikt und Zikes).[1])

Schwefel.

Schwefel findet sich in rohem Rüböl und anderen Cruciferenölen, dagegen sind die kalt gepreßten und die raffinierten Rüböle schwefelfrei. Durch Extraktion mittels Schwefelkohlenstoff dargestellte Fette aller Art sind meist schwefelhaltig.

Qualitativer Nachweis: Man verseift das Öl mit Kali- oder Natronlauge, wobei sich bei Gegenwart von Schwefel Schwefelkalium oder Schwefelnatrium bildet, versetzt mit einer alkalischen Bleilösung und beobachtet, ob Schwarz- oder Braunfärbung eintritt.

Nach Valenta kocht man ein größeres Quantum Öl unter

---

[1]) Chem.-Ztg. 1894. 18. No. 35.

beständigem Umrühren mit wenig Kalilauge, gibt etwas Wasser hinzu, trennt die Seifenlösung und prüft dieselbe mit Bleilösung.

Ein blankes Silberstück färbt sich in kochendem, schwefelhaltigem Öl braun bis schwarz.

De Negri und Fabris[1]) haben eine ältere von Mailho herrührende Probe in folgender Weise modifiziert: 5 g des Fettes werden mit 20 ccm einer 5 %igen Lösung von Kalihydrat in 90 grädigem Alkohol bis zur vollständigen Verseifung erwärmt, in etwas Wasser gelöst und mit 2 ccm einer wässerigen, 20 %igen Lösung von Silbernitrat durchgerührt. Dann zersetzt man mit verdünnter Salpetersäure und erwärmt, bis die Fettsäuren klar aufschwimmen. Bei Gegenwart von Schwefel beobachtet man eine dünne, schwarze Schicht zwischen den Fettsäuren und der Unterlauge, die auch beim Umrühren und längerem Erhitzen nicht verschwinden darf.

Ist der Schwefel in Form von freier Schwefelsäure oder einer Fettschwefelsäure vorhanden, so läßt er sich auf diese Art nicht nachweisen. Freie Schwefelsäure läßt sich dem Fett durch Ausschütteln mit warmem Wasser entziehen und dann mit Chlorbaryum nachweisen. Zur Erkennung der Anwesenheit von Schwefelsäureestern, welche durch zu starke Behandlung mit Schwefelsäure in die Öle gelangen können, schmilzt man wie bei der quantitativen Bestimmung mit Ätzkali und Salpeter oder kocht einige Zeit mit verdünnter Salzsäure (vgl. Türkischrotöl).

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Schwefelgehaltes wird am besten nach einer der folgenden Methoden vorgenommen:

Nach Liebig:[2]) Man verseift eine abgewogene Menge des Fettes in einer geräumigen Silberschale mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge, dampft zur Sirupdicke ein, läßt erkalten und fügt einige Stücke reines Kalihydrat, sowie $^1/_8$ vom Gewichte desselben Salpeter und einige Tropfen Wasser hinzu. Dann schmilzt man unter Umrühren mit einem Silberspatel durch vorsichtiges Erhitzen mit dem Brenner und erhitzt endlich stärker, bis die Masse ganz weiß geworden ist. Nach dem Erkalten löst man in Wasser, bringt die Flüssigkeit in ein großes Becherglas, setzt Salzsäure im geringen Überschusse zu und fällt mit Chlorbaryum. Der Niederschlag wird erst durch Dekantation, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser gewaschen, dann in einem Tiegel geglüht und gewogen. Wenn eine große Ge-

---

[1]) Publ. del Labor. chim. delle Gabelle 1893.

[2]) Vergl. Fresenius, Anleitung zur quant. chem. Analyse.

nauigkeit erwünscht ist, erwärmt man den schwefelsauren Baryt mit verdünnter Salzsäure, gießt die Salzsäure durch ein kleines Filter ab, wäscht im Tiegel durch Dekantation, dampft das Filtrat in einer Schale ein, nimmt mit Wasser auf und filtriert die kleine Menge in Lösung gegangenen schwefelsauren Baryts durch das nämliche Filter ab. Dasselbe wird dann getrocknet, eingeäschert, die Asche in den Tiegel zu der Hauptmasse des schwefelsauren Baryts zurückgebracht, und dieser neuerdings geglüht und gewogen.

Nach Carius:[1]) Diese Methode wird zweckmäßig angewendet, wenn der Schwefelgehalt eines Fettes oder fettähnlichen Körpers (z. B. Faktis) ein größerer ist, so daß die Verwendung einer geringen Substanzmenge ausreicht. Die Oxydation erfolgt hier durch Erhitzen der schwefelhaltigen Substanz (etwa 0·25 g) mit Salpetersäure ($d = 1·5$) im zugeschmolzenen Glasrohre. Das Erhitzen muß unter Umständen bei schwer verbrennlichen Substanzen bis zu 260° C. getrieben und dabei einige Stunden gehalten werden. Leicht verbrennliche Körper benötigen oft nur einstündiges Erhitzen auf 150°—200° C. Die Salpetersäure soll nicht in zu großem Überschusse angewendet werden. Meist genügen etwa 4—4·5 ccm auf die oben angegebene Substanzmenge. Das Versuchsrohr wird aus einem gewöhnlichen Verbrennungsrohre von 13 mm innerer Weite, 45—50 cm Länge und 1·5—2 mm Wandstärke hergestellt. Um die Versuche ohne Explosionsgefahr anstellen zu können, darf das Verhältnis von 4 g Salpetersäure auf 50 ccm Röhreninhalt nicht überschritten werden. Das Abwägen der Substanz kann in einem kleinen Röhrchen erfolgen, welches dann in das Rohr eingeführt wird. Das Erhitzen des Rohres erfolgt in einem sogenannten Schießofen. Im allgemeinen reicht eine zweistündige Erhitzungsdauer zur Oxydation der Substanz aus. Nach dem Erkalten des Ofens wird die ausgezogene Spitze des Rohres vorsichtig erwärmt, um alle in derselben kondensierte Flüssigkeit zu verjagen, dann wird das äußerste Ende der Spitze zum Glühen erhitzt. Es bläht sich auf und die Gase entweichen.

Nun wird die saure Flüssigkeit aus dem Rohre gespült, mit Wasser verdünnt und die Schwefelsäure in bekannter Weise mit Chlorbaryum gefällt.

Nach Allen:[2]) Allen verwendet zur Bestimmung des Schwefelgehaltes von Ölen den beigezeichneten Apparat (Fig. 46).

[1]) Vergl. Fresenius, Anleitung zur quantitativen, chemischen Analyse.
[2]) Analyst 1888. 43 durch Zeitschr. f. ang. Chem. 1888. 24.

5 g Öl werden mit 45 g Spiritus in der Lampe *A* verbrannt. Über der Flamme befindet sich der mit Ammoniumkarbonat gefüllte Behälter *e*. Die Gase gelangen durch den Helm *C* in den mit Glaskugeln gefüllten Kühler *D*. Das Wasser, welches sich in demselben verdichtet, wird von Zeit zu Zeit durch den Hahn *h* nach dem Gefäß *F* abgelassen. Dasselbe enthält den Schwefel des Öles

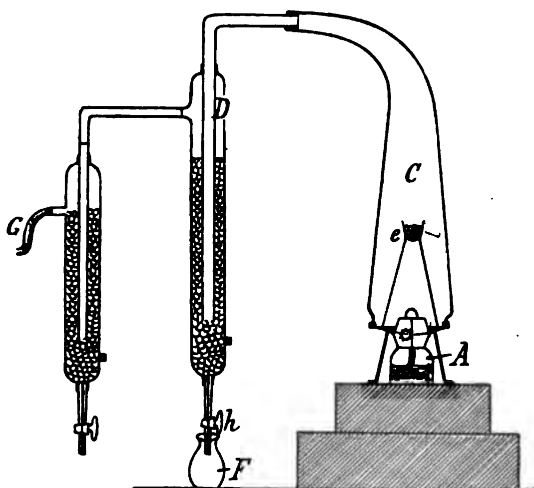


Fig. 46.

als Sulfit und Sulfat in Lösung. Aus Vorsicht ist *D* noch mit einem zweiten Kühler verbunden, welcher durch das Rohr *G* mit einer Luftpumpe in Verbindung steht. Die Lampe darf nur mit kleiner Flamme brennen, weil diese sonst raucht, auch ist der Kopf der Lampe mit Kupfergaze umgeben, um zu starke Erhitzung zu vermeiden.

Phosphor.

Zur Bestimmung des gebundenen Phosphors, resp. der Phosphorsäure, in lecithinhaltigen Fetten oxydiert man das Fett wie bei der Schwefelbestimmung mit Kalihydrat und Salpeter, löst in Wasser, fügt reichlich Salmiaklösung zu und fällt mit Magnesiasolution. Der gefundene Gehalt an Magnesiumpyrophosphat ($Mg_2P_2O_7$) mit 7·27 oder an Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) mit 11·366 multipliziert gibt den Gehalt an Lecithin ($C_{44}H_{90}NPO_9$).

Diese Bestimmung des Phosphors wird bisher in der Analyse der Fette nur ausnahmsweise verwendet, doch ist es nicht unmöglich, daß sie einmal zu größerer Bedeutung gelangen wird.

Häufiger kommt man in die Lage, den freien (gelben) Phosphor qualitativ und quantitativ zu bestimmen, welcher in den, in neuerer Zeit öfters für medizinische Zwecke verwendeten Phosphorölen enthalten ist. Diese Phosphoröle werden meist direkt durch Auflösen von gelbem Phosphor in dem betreffenden Öle (Mandelöl, Lebertran etc.) hergestellt.

Der qualitative Nachweis dieses Phosphors erfolgt nach K. Stich[1]) und nach A. Fraenkel[2]) am besten nach dem Mitscherlichschen Verfahren,[3]) bei welchem die Verflüchtigung des Phosphors mit Wasserdampf erfolgt. Die Erhitzung des Phosphoröles wird in einem Kolben mit Rückflußkühler vorgenommen; im aufgesetzten Kühlrohre zeigt sich bei Gegenwart von Phosphor ein intensives Leuchten. Etwas weniger empfindlich ist der Nachweis des Phosphors durch direktes Erhitzen des Phosphoröles in der Eprouvette, in welcher sich beim Umschütteln gleichfalls intensives Leuchten durch die ganze Masse zeigt. In beiden Fällen muß das Leuchten im Dunkeln beobachtet werden.

Zur quantitativen Bestimmung dieses Phospors in den Phosphorölen löst Louise[4]) die Öle in Aceton auf und titriert durch zugefügte Silbernitratlösung, bis ein weiterer Zusatz von Silberlösung keine schwarze Fällung von Phosphorsilber mehr bewirkt. Da nun derartige, schwarze Fällungen unter Umständen auch dadurch bewirkt werden können, daß durch einen Aldehydgehalt des Acetons oder des fetten Öles, durch die Gegenwart von phosphoriger Säure oder selbst durch Lebertran (der, wie Stich richtig anführt, bisweilen schwarze Fällungen von Silber veranlaßt, ohne daß Phosphor vorhanden ist) Silber reduziert wird, haben K. Stich und A. Fraenkel das Louisesche Verfahren zweckmäßig in der Weise modifiziert, daß sie an Stelle der titrimetrischen Bestimmung eine gewichtsanalytische Bestimmung anwandten, indem sie den Niederschlag von Phosphorsilber oxydieren und die erhaltene Phosphorsäure quantitativ ermitteln.

Fraenkel gibt die folgende Vorschrift seines Verfahrens: Das Phosphor enthaltende Öl wird in der ca. fünffachen Menge trockenem Aceton gelöst und eine alkoholische Silbernitratlösung so lange zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht; alsdann wird so lange stehen gelassen, bis sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat. Hierauf wird die klare Lösung durch ein Asbestfilter gegossen, der Niederschlag unter Dekantation mit Aceton ge-

---

[1]) Wiener klinische Wochenschrift XIV. No. 8.
[2]) Pharm. Post, 1901. No. 10.
[3]) Forschungsber. üb. Lebensmittel u. ihre Bez. zur Hyg. etc. IV. 241—58.
[4]) Ludwig, Medizinische Chemie, II. Aufl. S. 157.

waschen und soweit als möglich auf das Filter gebracht. Der Asbestpfropfen samt Niederschlag wird in den Kolben, aus dem filtriert wurde, zurückgebracht, das anhaftende Aceton durch kurzes Einstellen in ein Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, dann mit einem Gemisch gleicher Volumteile konzentrierter Salpetersäure, konzentrierter Salzsäure und Wasser erst in der Kälte und zuletzt am Wasserbad oxydiert. Nun wird mit Wasser verdünnt, von dem ausgeschiedenen Chlorsilber und dem Asbest abfiltriert und in dem Filtrat die Phosphorsäurebestimmung in bekannter Weise mit molybdänsaurem Ammon vorgenommen. Von abgewogenen Mengen gelben Phosphors ausgehend, konnten nach diesem Verfahren durchschnittlich 90 % des Phosphors wieder bestimmt werden, was in Anbetracht der durch die Verflüchtigung von Phosphor und durch das Abwägen unter Wasser bedingten Fehlerquellen als ein vollkommen ausreichendes Resultat zu bezeichnen ist.

Metalloxyde.

Die Fette haben die Fähigkeit, äußerst geringe Mengen von Seifen aufzulösen, wodurch anorganische Basen in ihnen enthalten sein können. Solche Basen sind vornehmlich Kali und Natron, Kalk, Bleioxyd und Kupferoxyd, Eisenoxyd, manches Mal jedoch auch Aluminiumoxyd und Zinkoxyd, und in seltenen Fällen Magnesia.

Die Bestimmung des Alkaligehaltes geschieht nach den bei der Analyse der Seifen (s. dort) gebräuchlichen Methoden.

Zum qualitativen und quantitativen Nachweise der anderen Oxyde, welche schwer oder gar nicht reduzierbar sind, oder die wenigstens erst bei den höchsten Temperaturen flüchtig sind, kann man eine größere Menge des Fettes verbrennen und die Asche nach den gebräuchlichen Methoden analysieren, oder (dieses Verfahren ist in allen Fällen zulässig) man schüttelt das Fett in der Wärme mit verdünnter Salzsäure oder namentlich bei Gegenwart von Bleioxyd mit verdünnter Salpetersäure, läßt die Schichten sich trennen und untersucht den sauren Auszug. In manchen Fällen empfiehlt es sich, das Fett erst in Petroleumbenzin zu lösen und dann bei gewöhnlicher Temperatur mit Säure auszuschütteln. Endlich kann auch so vorgegangen werden, daß das Metalloxyd aus der ätherischen Fettlösung gefällt, und durch Filtration von dem Fette getrennt wird.[1])

---

[1]) Fresenius u. Schattenfroh, Fres. Zeitschr. f. analyt. Chem. 34. 1895. 381.

Kalk.

Kalk wird den festen Fetten zuweilen als Verfälschung zugesetzt, indem man ihn in das geschmolzene Fett einrührt. Die dabei entstehenden Kalkseifen bleiben beim Lösen des Fettes in Petroläther oder Chloroform bei den Nichtfetten zurück. Zum Nachweise des Kalks kann man daher auch diesen Rückstand verwenden, indem man denselben einäschert, die Asche in verdünnter Salzsäure löst, die Flüssigkeit abfiltriert und mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon versetzt. Eine auf Kalk deutende, weiße Fällung wird in verdünnter Salzsäure gelöst und zur Bestätigung noch spektralanalytisch geprüft.

Die quantitative Bestimmung wird in derselben Weise vorgenommen, nur läßt man nach dem Zusatze von oxalsaurem Ammon 12 Stunden bei mäßiger Wärme stehen und filtriert ab. Der gewaschene Niederschlag wird am besten auf dem Filter in warmer, verdünnter Schwefelsäure gelöst, und die darin enthaltene Oxalsäure mittels Permanganatlösung titriert.

Kupferoxyd und Bleioxyd.

Kupferoxyd wird den Ölen zuweilen zum Zwecke der Grünfärbung zugesetzt, ferner können in kupfernen oder bleiglasierten Geschirren aufbewahrte Fette (s. Schweinefett), indem sie ranzig werden, Kupfer oder Blei aus denselben aufnehmen; deshalb muß dem Nachweise dieser beiden giftigen Metalle in Speisefetten besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Man kann diese Metalle in der Weise den Fetten entziehen, daß man dieselben auf dem Wasserbade mit sehr verdünnter Salpetersäure digeriert, dann erkalten läßt, die Flüssigkeit durch ein nasses Filter abgießt und einige Male mit kaltem Wasser nachwäscht. Auch kann man das Fett in Äther lösen und mit angesäuertem Wasser ausschütteln. Oder man äschert eine größere Menge der Probe in einem geräumigen Porzellantiegel ein, löst den Rückstand in einigen Tropfen Salpetersäure und verdünnt mit Wasser.

Einen Teil der auf die eine oder andere Art erhaltenen, verdünnten, salpetersauren Lösung prüft man mit Schwefelwasserstoff; entsteht ein brauner oder schwarzer Niederschlag oder eine ebensolche Färbung, so ist ein schweres Metall vorhanden.

Andere Teile der Lösung prüft man mit gelbem Blutlaugensalz (brauner Niederschlag) und mit Ammoniak (Blaufärbung) auf Kupfer, ferner mit verdünnter Schwefelsäure (weißer Niederschlag) auf Blei.

Quantitative Bestimmung des Kupferoxydes. Der beim Verbrennen einer größeren Menge gewogenen Fettes verbleibende Rückstand wird in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, die Lösung verdünnt, bis nahe zum Sieden erhitzt, mit reiner Kali- oder Natronlauge versetzt und einige Minuten weiter erhitzt. Der schwarze, aus Kupferoxyd (CuO) bestehende Niederschlag wird zuerst durch Dekantation, dann auf dem Filter mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet, vom Filter, welches man separat einäschert, herabgenommen, geglüht und gewogen.

Man kann das Fett auch mit warmer, verdünnter Salzsäure digerieren und die wie oben vom Fett getrennte, fast bis zum Sieden erhitzte Lösung mit Schwefelwasserstoff fällen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen und getrocknet. Das Filter wird in einem Porzellantiegel eingeäschert, in welchen man dann auch den Niederschlag und etwas reinen, gepulverten Schwefel bringt und im Wasserstoffstrom geglüht. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom wird als Kupfersulfür (Cu_2S) gewogen.

Nach Fresenius und Schattenfroh[1]) gelingt es auch, das Kupfer direkt als Kupfersulfür zu fällen.

Man löst in einem Kolben eine gewogene Menge Öl in der vierfachen Menge Äther auf, säuert mit einigen Tropfen Salzsäure an, fügt starkes Schwefelwasserstoffwasser zu und schüttelt, nachdem man mit einem Kautschukstöpsel verschlossen hat, stark durch. Nachdem sich beide Schichten getrennt haben, gießt man den größten Teil der Ätherschicht ab, macht alsdann das Filter wasserfeucht und filtriert die wässerige Flüssigkeit. Schließlich bleibt auf dem Filter eine kleine Menge Öl und Äther zurück, welche durch das dann wieder mit Äther befeuchtete Filter gut hindurch geht. Das Kupfersulfür wird noch mit Äther gewaschen und in gewöhnlicher Weise gewogen.

Quantitative Bestimmung des Bleioxydes. 1. Die nach einem der oben beschriebenen Verfahren hergestellte, salpetersaure Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Salpetersäure vollständig entfernt ist. Dann vermischt man mit etwas Wasser, fügt das doppelte Volumen Weingeist hinzu, läßt einige Stunden stehen, filtriert ab, wäscht mit Weingeist aus, trocknet und glüht den Niederschlag, wobei das Filter getrennt eingeäschert wird. Man wägt und rechnet das erhaltene Bleisulfat ($PbSO_4$) auf Bleioxyd oder Blei um.

[1]) Fres. Zeitschr. f. analyt. Chem. 34. 1895. 381.

2. Einige Gramme der Probe werden in einem gewogenen Porzellanschälchen vorsichtig verbrannt, und der Rückstand, welcher nach dem Glühen ein Gemenge von Bleioxyd und Blei ist, gewogen. Man behandelt ihn sodann mit warmer Essigsäure, bis das Oxyd vollständig gelöst ist, und wäscht das metallische Blei durch Dekantation. Nachdem man das Waschwasser zuletzt möglichst vollständig abgegossen hat, trocknet man den Tiegel samt dem darin enthaltenen Blei und wägt. Die Differenz zwischen dem Gewichte des Tiegelinhaltes bei der ersten und zweiten Wägung ist die Menge des im Glührückstande enthalten gewesenen Bleioxydes, welches man auf Blei umrechnet und zu dem Gewichte des direkt erhaltenen Bleies addiert.

Nach Fresenius und Schattenfroh verflüchtigt sich nach diesem Verfahren ein Teil des reduzierten Bleies, und ist es aus diesem Grunde zweckmäßiger, die Bleibestimmung durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen, wobei sich das Bleisulfat vollständig abscheidet und leicht abfiltriert werden kann. Filter samt Niederschlag wird mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumnitrat befeuchtet und im Porzellantiegel verascht und geglüht.

Eisenoxyd.

Ist Eisenoxyd in einigermaßen erheblicher Menge vorhanden, so äschert man ein und bestimmt den Eisengehalt der Asche nach den gewöhnlichen Methoden. In der Färberei und zur Lederbearbeitung verwendete Fette sollen möglichst eisenfrei sein.

Nach Fresenius und Schattenfroh gibt auch die Fällung des Eisens mit Schwefelammon sowohl, als auch das Ausschütteln mit Salzsäure und Salpetersäure gute Resultate.

Zur raschen Auffindung geringer Mengen Eisenoxyd in Ölen, namentlich in Tournantöl, wird das Öl nach Emde[1]) in einem graduierten Zylinder mit schwefelsäurehaltigem Wasser geschüttelt, welchem einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung beigemischt sind, dann wird Äther hinzugefügt und neuerdings geschüttelt. Das Öl löst sich im Äther und diese Lösung trennt sich scharf von dem schwefelsäurehaltigen Wasser. An der Grenze bildet sich bei Gegenwart von Eisen eine mehr oder weniger dicke Schichte von Berlinerblau, die alles Eisen enthält, welches im Öl war. Nimmt man stets die gleichen Mengen Öl, Wasser, Säure und Blutlaugensalz, so kann man die Proben nach der Dicke der Schichten vergleichen.

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1888. 362.

Aluminiumoxyd.

Die Bestimmung des Aluminiumoxyds kann nach Fresenius und Schattenfroh[1]) in der Weise erfolgen, daß das Öl mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure ausgeschüttelt wird, wobei alles Aluminiumoxyd in Lösung geht. Die Lösung wird mit Ammoniak im Überschusse versetzt und erwärmt, bis der Ammoniaküberschuß entfernt ist. Der hierbei ausfallende Teil des Aluminiumhydroxyds wird abfiltriert, das Filtrat neuerdings mit Ammoniak versetzt und abermals erwärmt, das abgeschiedene Hydroxyd abfiltriert, und nach dem Konzentrieren des Filtrates dieselbe Prozedur so oft wiederholt, bis sich kein Niederschlag mehr abscheidet. Der Niederschlag ist oft von Farbstoff aus dem Öle etwas bräunlich gefärbt.

Das Aluminium direkt mit Schwefelammonium abzuscheiden gelingt nicht, weil der Niederschlag stets durch das Filter hindurch geht.

Aluminiumoxyd kann auch quantitativ in der Asche des Fettes bestimmt werden, indem die Asche mit Kaliumhydrosulfat aufgeschlossen wird. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Dieses Verfahren ist insofern vorteilhafter als das von Fresenius und Schattenfroh, als bei demselben nur eine einmalige Fällung nötig ist.

Zinkoxyd.

Dasselbe kann gleichfalls in der Asche der Öle quantitativ bestimmt werden, es tritt nämlich bei einfachem Veraschen und bei Vermeidung von heftigerem Glühen keine Reduktion des Zinkoxyds ein.

Auch durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure oder verdünnter Salzsäure kann das Zinkoxyd quantitativ dem Öle entzogen werden.

Die saure Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert, und das Filtrat bei 70° C. unter Zusatz von etwas Essigsäure und Ammonacetat mit Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Das Zinksulfid wird abfiltriert, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Quecksilberoxyd in Zinkoxyd überführt.

Einfacher kann die Ausschüttelung mit verdünnter Salzsäure mit Quecksilberoxyd eingedampft, der Rückstand geglüht und als Zinkoxyd gewogen werden. Das Zink als Sulfid direkt aus

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 34. 1895. 341.

dem Öl abzuscheiden, bereitet Schwierigkeiten, und kann nicht empfohlen werden.

Hat man nicht ein Metalloxyd, sondern mehrere nachzuweisen, so wird es im allgemeinen für die qualitative Analyse zweckmäßig sein, eine Partie des Fettes zu veraschen, während für die quantitative Analyse in den meisten Fällen das Ausschütteln mit verdünnter Salpetersäure zu empfehlen sein wird. Die Trennung der einzelnen Metalloxyde erfolgt dann nach den allgemeinen Vorschriften der analytischen Chemie.

VI.

Qualitative, wissenschaftliche Untersuchung eines Fettes von bekannter Herkunft.

Alle natürlichen Fette sind mehr oder weniger komplizierte Gemenge verschiedener Triglyceride, außer welchen sie überdies häufig noch freie Fettsäuren und wachsartige Körper, auch wohl geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen enthalten. Die qualitative Untersuchung eines reinen, also nicht mit anderen Fetten, Wachsarten etc. versetzten Fettes beschäftigt sich mit der Aufsuchung der genannten Bestandteile und soll somit ergeben, welche Fettsäuren und Alkohole in seine Zusammensetzung eingegangen sind.

Mit der allgemeinen Lösung dieser Aufgabe beschäftigt sich die technische Analyse niemals, da die dabei einzuschlagenden Methoden der fraktionierten Destillation, Fällung und Kristallisation schwer auszuführen und äußerst zeitraubend sind. Solche Untersuchungen werden nur zur wissenschaftlichen Erforschung der Natur der einzelnen Fette vorgenommen. Deshalb seien auch die dabei eingeschlagenen Methoden nur ganz kurz angeführt.

Untersuchung des flüchtigen Anteiles der Fettsäuren.

Nach Liebig[1]) teilt man die wässerige Lösung der flüchtigen Fettsäuren, welche man durch Verseifen, Ansäuern mit Schwefelsäure, Filtrieren und Destillieren erhalten hat, in zwei gleiche Teile, neutralisiert den einen mit Kalilauge, fügt den anderen hinzu und destilliert, wobei meist die niedriger siedenden Säuren

[1]) Annalen für Chemie u. Pharm. 71. 355.

übergehen, und die höher siedenden als Kalisalze im Rückstande bleiben; bei Gegenwart von Essigsäure bleibt auch diese zurück. Durch Wiederholung dieses Verfahrens mit dem Destillate und dem Rückstande kann man endlich reine Fraktionen der einzelnen Säuren erzielen.

Das Verfahren ist von Veiel, Lieben, Wechsler u. a. untersucht und zum Teil modifiziert worden, es erwies sich in vielen Fällen als gut brauchbar.

Erlenmeyer und Hell[1]) trennen die flüchtigen Fettsäuren durch fraktioniertes Fällen mit kohlensaurem Silberoxyd.

Auch durch bloße, fraktionierte Destillation der wässerigen Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers kann eine Trennung der Säuren vorgenommen werden. Dabei gehen die höher siedenden Säuren zuerst über (Fitz, Hecht).[2])

Untersuchung des nicht flüchtigen Anteiles der Fettsäuren.

Die nichtflüchtigen Fettsäuren kann man durch Extraktion der Bleisalze mit Äther nach Kap. VII leicht in den festen und flüssigen Anteil trennen. Die einzelnen, festen Fettsäuren scheidet man voneinander durch fraktionierte Fällung ihrer kaltgesättigten, alkoholischen Lösung mit Baryum- oder Magnesiumacetatlösung (Heintz)[3]) oder mit alkoholischer Bleizuckerlösung (Pebal).[4]) Jede Fraktion wird mit verdünnter, kochender Salzsäure zerlegt, die abgeschiedenen Partien vom gleichen Schmelzpunkte vereinigt und durch neuerliches, fraktioniertes Fällen und Umkristallisieren weiter gereinigt. Eine Fraktion besteht erst dann aus nur einem chemischen Individuum, wenn sich ihr Schmelzpunkt beim weiteren Umkristallisieren nicht ändert, und wenn sie durch partielle Fällung nicht in Fraktionen von verschiedenem Schmelzpunkte zerlegt werden kann. Hehner und Mitchell[5]) haben diese Verfahren mit Mischungen von Stearinsäure und Palmitinsäure überprüft und keine besonders guten Resultate erhalten. Besser dürfte sich zur Trennung der festen Fettsäuren die fraktionierte Destillation unter vermindertem Drucke oder im Vakuum verwenden lassen.

Zur Untersuchung des flüssigen Anteiles der nicht flüch-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160. 296.
[2]) Fitz, Berliner Ber. 11. 46. — Hecht, Ann. Chem. Pharm. 209. 319.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 66. 1.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 91. 138.
[5]) Analyst 1896. 318.

tigen Fettsäuren oxydiert K. Hazura[1]) denselben mit Kaliumpermanganat. Die ungesättigten Fettsäuren addieren nämlich in ihren alkalischen Lösungen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat so viele Hydroxylgruppen, als sie freie Valenzen enthalten, und bilden gesättigte Oxyfettsäuren. Man kann daher aus der Natur der Oxydationsprodukte auf die im Fett enthaltenen, flüssigen Säuren schließen. Dioxystearinsäure entsteht aus Ölsäure, Sativinsäure aus Linolsäure, Linusin- und Isolinusinsäure aus den beiden Linolensäuren etc.

Zur Ausführung des Versuches werden je 30 g der flüssigen Fettsäuren mit 36 ccm Kalilauge von 1·27 spez. Gew. verseift, die Seife in 2 l Wasser gelöst und 2 l einer $1^1/_2$ $^0/_0$ igen Kaliumpermanganatlösung im dünnen Strahl unter Umrühren einfließen gelassen. Nach zehn Minuten langem Stehen läßt man unter Umrühren so viel schweflige Säure zufließen, bis die Flüssigkeit sauer geworden und alles Manganhyperoxyd in Lösung gegangen ist. Dabei fallen die schwer löslichen Oxydationsprodukte (Dioxystearinsäure und Sativinsäure) heraus, während die Linusinsäuren in Lösung bleiben.

Der Niederschlag wird mit wenig Äther gewaschen, um nicht oxydierte Anteile der flüssigen Fettsäuren zu entfernen, und dann mit einer größeren Menge Äther (2 l auf 20 g) bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert. Die Lösung wird bis auf ca. 150 ccm abdestilliert, erkalten gelassen, die erhaltenen Kristalle abfiltriert, zweimal aus Weingeist umkristallisiert und die erhaltene Säure durch Kristallform und Schmelzpunkt, womöglich auch durch Säure- und Acetylzahl mit Dioxystearinsäure identifiziert. Der in Äther unlösliche Anteil wird wiederholt mit viel Wasser ausgekocht. Bei Anwesenheit von Sativinsäure scheiden die Auskochungen, welche siedend heiß filtriert werden, sofort Kristalle aus. Die Abscheidungen aus jeder Auskochung werden gesondert auf Kristallform und Schmelzpunkt, eventuell dann alle zusammen auf Säurezahl und Acetylzahl geprüft. Bleibt schließlich ein in Wasser unlöslicher Rest, so besteht derselbe meist aus Dioxystearinsäure.

Die linusinsäurehaltigen Filtrate werden mit Kalilauge neutralisiert, auf $^1/_{12}$—$^1/_{14}$ ihres Volumens eingedampft und mit Schwefelsäure angesäuert. Dabei fallen flockige, braun gefärbte Niederschläge aus, welche man lufttrocken werden läßt und dann mit Äther extrahiert. Der in Äther unlösliche Anteil wird erst

[1]) Monatshefte für Chemie 1887. 147, 156 u. 260; 1888. 180, 198, 469, 478, 941 u 947; 1889. 190.

aus absolutem Alkohol, dann aus kochendem Wasser umkristallisiert. Man bestimmt den Schmelzpunkt und sucht unter dem Mikroskope nach den charakteristischen Nadeln der Isolinusinsäure und den abgestumpften, rhombischen Tafeln der Linusinsäure, endlich kann man die Säurezahl und Acetylzahl bestimmen. Will man die beiden Linusinsäuren voneinander trennen, so kristallisiert man das Produkt aus nicht zu viel Wasser um. Die Isolinusinsäure bleibt vornehmlich in der Mutterlauge, welche man dann mit Kalilauge neutralisiert, konzentriert und mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt.

In ähnlicher Weise wird der Nachweis von Ricinolsäure etc. geführt.

Häufig wird man die flüssigen Fettsäuren nicht erst von den festen trennen, sondern die Gesamtfettsäuren der Oxydation unter-

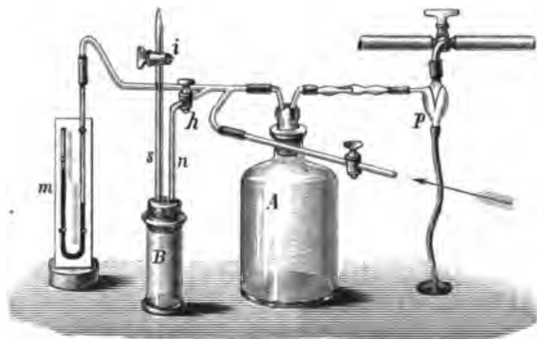


Fig. 47.

werfen. Die gesättigten Fettsäuren werden unter den gegebenen Bedingungen durch Permanganat kaum angegriffen und durch das vorgeschriebene, erste Waschen mit Äther zugleich mit dem nicht oxydierten Anteil der flüssigen Fettsäuren entfernt. Fahrion verwendet an Stelle des Äthers Petroläther, in welchem die Oxyfettsäuren unlöslich sind.

F. Krafft[1]) benutzt zur Reinigung und Isolierung der ungesättigten, bei gewöhnlicher Temperatur nicht unzersetzt flüchtigen Fettsäuren die Destillation unter vermindertem Druck. Der geeignetste Druck ist derjenige von 100 mm Quecksilber, bei welchem geringfügige Schwankungen weit weniger auf den Stand des Thermometers einwirken als bei sehr kleinen Pressionen, und unter welchem außerdem das im letzteren Falle nur unter ganz besonderer Vorsicht zu vermeidende Stoßen kaum jemals auftritt. Zur Destillation dient der beigezeichnete Apparat Fig. 47,[2]) welcher

[1]) Berl. Ber. 15. 1692 u. 22. 816.

[2]) Zu beziehen durch C. Gerhardt in Bonn.

eine bis auf 0·1—0·5 mm genaue Regulierung des Druckes gestattet. Zwischen Destillationsapparat und Wasserluftpumpe *p* ist eine starkwandige, nicht zu kleine Flasche *A* als „Vakuumreservoir" eingeschaltet, welches durch das mit dem Glashahn *h* versehene Rohr *r* mit dem kleinen Zylinder *B* in Verbindung steht. Durch eine zweite Bohrung des in *B* eingesetzten Kautschukstopfens geht das durch den Hahn *i* verschließbare Glasrohr *s* hindurch, welches in einer feinen Spitze endet. Ferner steht *A* in der in der Figur angedeuteten Weise mit dem Manometer in Verbindung. Zur genauen Druckeinstellung wird das System um einige Centimeter mehr als nötig evakuiert. Hierauf öffnet man den Hahn *h* vollständig und den Hahn *i* so weit, daß ein langsamer Gasstrom eindringt, wodurch das Quecksilber stetig fällt und unter den gewollten Stand zu sinken droht. Ehe dies jedoch geschieht, schließt man den Hahn *r* so viel als nötig ist, um das Sinken der Quecksilbersäule immer langsamer werden zu lassen und schließlich genau beim gewünschten Punkte zu sistieren.

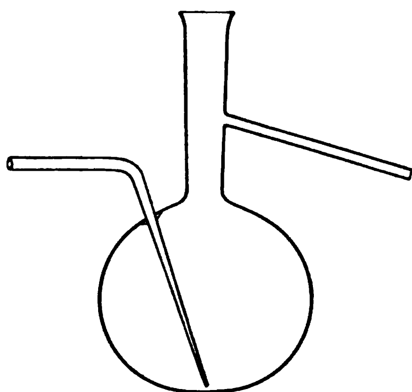


Fig. 48.

Zur Destillation unter vermindertem Druck ist auch oft der in Fig. 48 abgebildete Kolben, welcher öfters zu Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Drucke Verwendung findet, geeignet. Dieser Kolben besitzt seitlich ein in eine Kapillare auslaufendes Glasröhrchen eingeschmolzen, welches während der Destillation an dem äußeren Ende durch ein mit einem Quetschhahn versehenes Kautschukschlauchstück verschlossen ist. Durch vorsichtiges Lüften des Quetschhahnes können durch die Kapillare kleine Mengen Luft eingelassen werden, wodurch einerseits eine Regulierung des Druckes erfolgen kann, und andererseits ein Stoßen der Fettsäuren verhindert wird.

Zur Vermeidung des Stoßens bei Destillationen unter vermindertem Druck können auch einige Siedeverzugsstäbchen von Holzdraht angewendet werden, welche in die Fettsäuren eingestellt werden.

Um das lästige Wechseln der Vorlage bei fraktionierten Destillationen unter vermindertem Druck zu ersparen, wurden verschiedene Vorlagen konstruiert, in welchen die einzelnen Frak-

tionen gesondert gesammelt werden können. Eine solche Vorlage besitzt beispielsweise der von Lucien Fugetti[1]) für Vakuumdestillationen empfohlene Apparat, welcher in Fig. 49 abgebildet ist. Diese Vorlage besteht im wesentlichen aus drei ineinander geschmolzenen Scheidetrichtern, welche in entsprechender Höhe seitliche, mit Glashähnen versehene Ansatzrohre besitzen.

Eine andere Vorlage für denselben Zweck wurde von P. Raikow[2]) konstruiert.

Der Nachweis von Glycerin in Fetten ist in Kap. VII ausführlich besprochen.

Die einatomigen Fettalkohole, das Cholesterin und die Kohlenwasserstoffe werden nach den später zu besprechenden

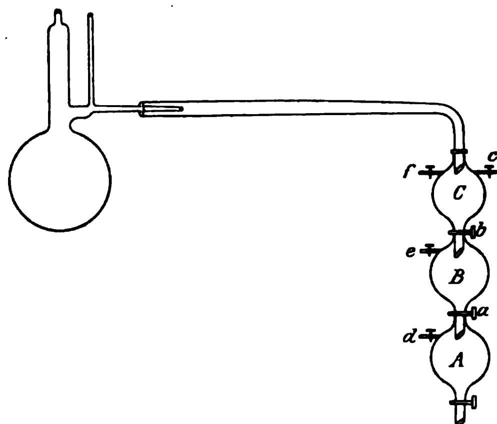


Fig. 49.

Methoden als „unverseifbare Substanz“ abgeschieden und untersucht.

Liegt ein Gemenge von Fettalkoholen vor, so kann man dasselbe wieder nur durch fraktionierte Kristallisation (zuweilen vorteilhaft nach Überführung in die Essigsäure- oder Benzoësäureester) in seine Komponenten zerlegen.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1900. 374.

[2]) Chem.-Ztg. 1888. 693.

VII.

Allgemeine Methoden zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung von Fetten und Fettgemischen.

Die quantitative Analyse von Fetten und Fettgemischen hat zwei ganz getrennte Aufgaben zu lösen, indem sie nämlich einerseits den Gehalt eines Fettes an seinen einzelnen chemischen Bestandteilen, wie Glycerin, Ölsäure, Palmitinsäure etc. zu ermitteln, andererseits aber das Verhältnis der einzelnen Fette in Mischungen, die Quantität der Zusätze bei Verfälschungen zu bestimmen, respektive die Reinheit eines Fettes zu konstatieren hat. Diese Aufgaben sind allerdings noch nicht allseitig, aber für die Zwecke der technischen Fettanalyse zum großen Teil schon in hinreichendem Grade gelöst.

Die zur quantitativen Analyse benutzten Methoden sind entweder A. „quantitative Reaktionen" oder B. direkte, quantitative Bestimmungen einzelner Bestandteile der Fette.

A. Quantitative Reaktionen.

Die quantitativen Reaktionen liefern meist nur ein vergleichendes, nicht absolutes Maß für den Gehalt eines Fettes an bestimmten Körpergruppen. Man bestimmt mit ihrer Hilfe die folgenden Konstanten:

1. Die Säurezahl, als Maß für den Gehalt an freien Fettsäuren.
2. Die Verseifungszahl, als Maß für die Sättigungskapazität der gesamten Fettsäuren.

3. Die Ätherzahl, als Maß für den Gehalt an Triglyceriden und anderen Fettsäureestern.
4. Die Reichert-Meißlsche Zahl, als Maß für den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.
5. Die Hehnersche Zahl, das ist die in Prozenten ausgedrückte Menge an unlöslichen Fettsäuren.
6. Die Acetylzahl, als Maß für den Gehalt an Oxyfettsäuren oder freien Alkoholen.
7. Die Jodzahl, als Maß für den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren.

1. Die Säurezahl.

Die Säurezahl gibt die Menge Kalihydrat in Zehntelprozenten oder die Anzahl Milligramme Kalihydrat für 1 g Fett an, welche zur Neutralisation der in einem Fett befindlichen, freien Fettsäuren notwendig ist, und bildet daher ein Maß für den Gehalt des Fettes an freien Fettsäuren.

Zur Bestimmung der Säurezahl wird das in Alkohol, Ätheralkohol, Methylalkohol oder in einer Mischung von Äthyl- und Amylalkohol (1 : 2) gelöste Fett oder Wachs unter Zusatz von Phenolphtaleïn als Indikator mit wässeriger oder alkoholischer Lauge abtitriert.[1])

Die zur Lösung des Fettes oder Wachses verwendete Flüssigkeit muß säurefrei sein. Im andern Falle ist sie vor ihrer Verwendung mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge unter Zusatz von etwas Phenolphtaleïn zu neutralisieren.

Je nach der Menge Fett, welche man zur Säurebestimmung verwendet, wählt man $^1/_{10}$-, $^1/_5$- oder $^1/_2$-Normallauge. Viele ziehen alkoholische Kali- oder Natronlauge der wässerigen vor, obwohl die Genauigkeit der Titrierung dadurch kaum um ein Merkliches erhöht wird, und der Titer der alkoholischen Lauge weniger beständig ist und daher stets wieder kontrolliert werden muß. Zur Herstellung der Lauge löst man die notwendige Menge Kali- oder Natronhydrat in wenig Wasser und verdünnt mit starkem Weingeist, den man vorher durch Destillation über Kalihydrat oder noch besser nach Wallers Methode (S. 63) gereinigt hat.

Im allgemeinen werden zweckmäßig 5—10 g Substanz in

---

[1]) Merz, Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 390; Gröger, Dinglers Journ. 244. 307; Mayer, ibid. 247. 305; Swoboda, Chem.-Ztg. 1900. 285 u. a.

neutralisiertem Ätheralkohol (2 : 1) gelöst und mit $\frac{n}{10}$ wässeriger oder alkoholischer Lauge bei Gegenwart von Phenolphtaleïn abtitriert.

Der Endpunkt der Titration ist ganz scharf zu erkennen, indem eine Verseifung des Neutralfettes durch den zuletzt hinzugesetzten, ganz geringen Überschuß an Alkali nicht sofort eintritt.

Falls nach einiger Zeit Entfärbung der Flüssigkeit eintreten sollte, so darf diese nicht mehr beachtet werden.

Für Öle mit sehr geringer Säurezahl, für welche sich die Verwendung einer größeren Substanzmenge empfiehlt, ist es zweckmäßig, 20—30 g des Öles in eine Schüttelflasche zu bringen, mit ca. 100 ccm säurefreien Alkohols zu überschichten und nach Zusatz von etwas Phenolphtaleïn unter kräftigem Schütteln mit $\frac{n}{5}$ Lauge abzutitrieren. Bei Verwendung von 10—15 g Substanz kann $\frac{n}{10}$ Lauge benutzt werden.

Feste Fette werden, nachdem man sie mit säurefreiem Alkohol übergossen hat, im Wasserbade bis zum beginnenden Sieden des Alkohols erhitzt und in gleicher Weise titriert. Erstarrt das Fett während der Titration teilweise, so bringt man auf das Wasserbad zurück und titriert dann zu Ende.

Archbutt verwendet bei der Säurezahlbestimmung durch zweimalige Destillation gereinigten Methylalkohol und J. Swoboda[1]) hat in letzter Zeit für diesen Zweck eine Mischung von einem Teil absoluten Alkohol mit zwei Teilen Amylalkohol vorgeschlagen. Die letzte Mischung gestattet die Titration mit wässeriger Lauge, ohne daß durch abgeschiedenes Fett Trübung eintritt (wie dies öfter bei Äthylalkohol geschieht), und ohne daß sich zwei Schichten bilden (was unter Umständen bei Verwendung einer Ätheralkoholmischung eintreten kann).

Beispiele:

1. Für 3·254 g Talg sind 3·5 ccm $\frac{n}{10}$ Lauge verbraucht worden. 1 ccm $^1/_{10}\,n$-Lauge entspricht 0·00561 g KHO, somit ist die Säurezahl

$$S = \frac{0{\cdot}00561 \times 3{\cdot}5}{3{\cdot}254} \cdot 1000 = 6{\cdot}3.$$

2. Für 25 ccm Olivenöl von 0·917 spez. Gew. sind 9·4 ccm

[1]) Chem.-Ztg. 1900. 285.

einer Lauge verbraucht worden, von welcher 1 ccm 0·02570 g Kalihydrat enthält. 25 ccm des Öles wägen somit $25 \times 0·971 = 22·925$ g und

$$S = \frac{0·02570 \times 9·4}{22·925} \cdot 1000 = 10·5.$$

Der Säuregehalt wird häufig auch in anderer Weise ausgedrückt (s. Schmieröle). Zur Umrechnung der verschiedenen Maße für den Säuregehalt kann untenstehende Tabelle dienen, in welcher nur die Burstynschen Säuregrade fehlen, welche die Anzahl der Kubikcentimeter Normallauge angeben, die nötig sind, um 100 ccm des Öles zu neutralisieren.

Säurezahl (Kalihydrat in Zehntelprozenten)	Ölsäure in Prozenten	Schwefelsäureanhydrid in Prozenten	Säuregrade nach Köttstorfer (ccm-Normallauge für 100 g Fett)
1	0·5027	0·0713	1·782
1·9893	1	0·1418	3·546
14·0250	7·0500	1	25·000
0·5610	0·2820	0·0400	1

2. Die Verseifungszahl.

Die Verseifungszahl oder Köttstorfersche Zahl[1]) gibt an, wie viel Milligramme Kalihydrat zur vollständigen Verseifung von 1 g des Fettes oder Wachses erforderlich sind, d. i. die zur Verseifung des Fettes notwendige Kalihydratmenge in Zehntelprozenten.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl hält man eine sehr genau gestellte ca. $^1/_2$-normale Salzsäure, deren Titer auf Kalihydrat berechnet ist, und eine alkoholische Kalilauge (nicht Natronlauge, weil die Natronseifen schwerer in Alkohol löslich sind) vorrätig. Man löst zu deren Bereitung ca. 30 g aus Alkohol gereinigten, gepulverten Kalihydrates durch Kochen am Rückflußkühler in 1 l fuselfreien, 95%igen Alkohols[2]) auf, läßt einen Tag stehen und filtriert in eine Flasche, welche mit einem durchbohrten

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 394.

[2]) Diese von Henriques empfohlene Herstellungsweise der alkoholischen Lauge ist dem früher üblichen Verfahren, nach welchem das Ätzkali in wenig Wasser gelöst und dann auf einen Liter verdünnt wird, vorzuziehen, weil die Verseifung rascher von statten geht.

Kautschukstopfen verschlossen ist. In die Bohrung wird eine 25 ccm-Pipette eingesetzt, welche oben ein Stück Schlauch mit Quetschhahn trägt. Die Flasche wird an einem gleichmäßig warmen Ort aufgestellt.

Der zum Auflösen des Kalihydrats verwendete Alkohol soll möglichst frei von Verunreinigungen sein. War er genügend rein, so nimmt die Lösung auch nach monatelangem Stehen keine braune Farbe an, sondern wird höchstens weingelb. Am besten wird fuselfreier Alkohol des Handels vorher durch Destillation mit Kalihydrat oder nach der Methode von Waller (S. 63) gereinigt.

Die Bestimmung der Verseifungszahl wird in der folgenden Weise ausgeführt:

2—2·25 g (von Fetten, welche flüchtige Fettsäuren enthalten 1·5—2 g) des filtrierten Fettes werden in einem weithalsigen Kolben von 150—200 ccm Inhalt abgewogen. Dann hebt man mit der in die Vorratsflasche eingesetzten Pipette 25 ccm Kalilauge heraus und läßt dieselbe in den Kolben fließen, wobei man die Pipette bei jeder Bestimmung in genau gleicher Weise entleert, was man am leichtesten durch Zählen der Tropfen erreicht, welche man nachfließen läßt.[1]) Es ist gleichgiltig, ob etwas mehr oder weniger als 25 ccm alkoholischsr Kalilauge verwendet werden, man hat nur darauf zu achten, daß man jedesmal genau gleich viel abmißt. Nun fügt man 25 ccm genau neutralisierten Alkohols zu, versieht das Kölbchen mit einem Glasrohr, welches als Rückflußkühler dient, erwärmt auf dem schon vorher angeheizten Wasserbade unter öfterem Umschwenken zum schwachen Sieden, in welchem man 15 Minuten, bei schwer verseifbaren Fetten 30 Minuten, erhält, und titriert nach Zusatz von einem Kubikcentimeter weingeistiger Phenolphtaleïnlösung die heiße Seifenlösung mit $^1/_2$-Normalsalzsäure zurück.

Bei dunklen Ölen empfiehlt es sich nach de Negri und Fabris und anderen statt Phenolphtaleïn Alkaliblau 6B (Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning in Höchst a. M.) als Indikator zu benutzen, dessen alkalische Lösung rot und dessen saure Lösung blau gefärbt ist. Von diesem Farbstoffe werden ca. 2—3 ccm einer $2^0/_0$igen, alkoholischen Lösung verwendet und der abzutitrierenden Flüssigkeit vorher ca. 50 ccm neutralisierten Alkohols zugesetzt (Holde).

---

[1]) Bei genauer Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregel werden Verseifungszahlen erhalten, welche höchstens um wenige Zehntel differieren, die Verwendung von Büretten zum Abmessen der Lauge ist daher nicht nötig.

Da der Titer der Kalilösung etwas veränderlich ist, indem der Gehalt an freiem Kalihydrat durch die Oxydation des Alkohols an der Luft etwas verringert wird, so stellt man ihn bei Beginn einer jeden Versuchsreihe von neuem und hält dabei jedesmal genau dieselben Bedingungen wie bei der Fetttitrierung selbst ein, indem man 25 ccm der Kalilauge, mit 25 ccm neutralisierten Alkohols verdünnt, 15 Minuten auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erwärmt und dann erst titriert. Die Differenz gegen die Titrierung ohne vorhergehendes Erwärmen beträgt ca. $^1/_{10}$ ccm $^1/_2$-Normalsalzsäure.

Schwefelsäure ist zu diesem Zweck nicht verwendbar, weil sich in Alkohol unlösliches Kaliumsulfat bildet, wodurch die Endreaktion weniger deutlich wird.

Die Differenz zwischen der angewandten und der durch Zurücktitrieren gefundenen Anzahl Milligramme Kalihydrat wird auf 1 g Fett umgerechnet, das Resultat ist die Verseifungszahl.

Bemerkt sei noch, daß die zur Verseifungszahlbestimmung verwendeten Glaskölbchen aus gutem Glase (am besten böhmischem oder Jenaer Glase) hergestellt sein sollen, da manche Glassorten durch das Kochen mit der Kalilauge korrodiert werden, indem dem Glase von der Lauge Kieselsäure entzogen wird, ein Umstand, durch welchen die Genauigkeit der Bestimmung beeinflußt wird.[1])

Beispiel. 2·012 g Olivenöl wurden mit 25 ccm alkoholischer Kalilauge verseift und zum Zurücktitrieren 9·65 ccm Salzsäure verbraucht. 25 ccm alkoholische Kalilauge = 22·5 ccm Salzsäure. 1 ccm Salzsäure = 0·0301 g Kalihydrat. Somit wurde zur Verseifung verbraucht die 22·5—9·65 = 12·85 ccm Salzsäure äquivalente Menge Kalihydrat, d. i. 12·85 . 0·0301 = 386·8 mg für 2·012 g Öl oder 386·8 : 2·012 = 192·24 mg Kalihydrat für 1 g Öl. Somit hat das untersuchte Öl die Verseifungszahl 192·24.

Henriques[2]) hat das folgende Verfahren zur Bestimmung der Verseifungszahl von Fetten und Wachsen auf kaltem Wege ausgearbeitet:

a) Für Fette: 3—4 g Substanz werden in einem Kolben in der Kälte in 25 ccm Petroläther gelöst, mit 25 ccm alkoholischem $\frac{n}{1}$ Alkali versetzt und nach dem Umschwenken 12 Stunden bei Zimmertemperatur verschlossen stehen gelassen. Dann wird der Überschuß des Alkalis wie bei dem ersten Verfahren zurücktitriert.

---

[1]) Hefelmann u. Mann, Pharm. Centralh. 1895, Ulzer u. Seidel u. a.
[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 721.

b) Für Wachsarten: Anstatt in 25 ccm Petroläther in der Kälte zu lösen, wird in ebensoviel Petroleumbenzin (Siedebeginn mindestens 100° C.) in der Wärme gelöst, sofort die Verseifungslauge (25 ccm alkoholisches $\frac{n}{1}$ Alkali) zugefügt, nochmals bis zur vollständigen Lösung erwärmt, 24 Stunden in verschlossenem Kolben stehen gelassen und unter öfterem Anwärmen mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurücktitriert.

Die Lauge muß für dieses Verfahren durch Kochen des gepulverten Ätzkalis mit 95%igem Alkohol am Rückflußkühler hergestellt werden, weil dieselbe sich, wenn sie mehr Wasser enthält, nicht mit dem Petroläther, resp. dem Petroleumbenzin mischt.

Die von J. F. Wolfbauer[1]) gemachte Beobachtung (bei welcher allerdings bei der Fettverseifung eine 24stündige Einwirkung von der alkoholischen Lauge auf das Fett eingehalten wurde, wie sie Henriques im Anfange verschrieb), daß die kalte Verseifung nach Henriques zu hohe Resultate ergäbe, und die Angabe Dieterichs,[2]) daß diese Methode zu niedere Resultate liefere, konnten bei Einhaltung der vorstehenden Vorschriften für die kalte Verseifung von dem Verfasser nicht bestätigt werden.

Desgleichen konnte nicht konstatiert werden, daß das Verfahren für schwer verseifbare Körper keine zufriedenstellenden Resultate ergibt, wie Herbig anführt.

Das Verfahren der Bestimmung der Verseifungszahl auf kaltem Wege wird besonders zu empfehlen sein für Fette etc., welche beim Kochen mit Kalilauge sehr dunkle Lösungen geben.

Von anderen Vorschlägen zur Bestimmung der Verseifungszahl, welche sich jedoch bisher nicht eingebürgert haben, seien noch erwähnt:

Ein Vorschlag von Kossel, Obermüller und Krüger[3]), die Verseifung mit Natriumalkoholat vorzunehmen, worauf in letzter Zeit auch A. Beythien[4]) zurückkommt, ein Vorschlag Beckers[5]) anstatt der alkoholischen $\frac{n}{2}$ Lauge wässerige $\frac{n}{1}$ Lauge anzuwenden und dann zur Verseifung absoluten Alkohol zuzufügen, und ein

---

[1]) Österr.-ung. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirtschaft 1897.
[2]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1897. 259.
[3]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1891.
[4]) Pharm. Centralh. 1897. 850.
[5]) Corresp.-Blatt d. Ver. analyt. Chemiker 2. 57.

Vorschlag Mc Ilhineys,[1]) zur Bestimmung der Verseifungszahl dunkler Öle, darauf beruhend, daß neutrale Seifen aus Chlorammonium, die dem Alkali äquivalente Menge Ammoniak frei machen, konnten sich nicht einbürgern.

Allen[2]) schlägt vor, statt der Verseifungszahl das „Verseifungsäquivalent" anzugeben, d. i. die durch 1 Äquivalent oder 56·1 T. Kalihydrat verseifbare Fettmenge. Man erhält diese Zahl, wenn man 56100 durch die Verseifungszahl dividiert. Doch bietet diese Berechnungsweise keinerlei Vorteil.

Schließlich sei noch bemerkt, daß Fahrion[3]) die Beobachtung gemacht hat, daß Trane mit hoher Jodzahl bei der Bestimmung der Verseifungszahl oft schwankende und zu hohe Resultate geben, ein Umstand, welchen er auf die durch Oxydation bewirkte Bildung von Fettsäuren mit niedrigem Molekulargewicht zurückführt.

Hohe Verseifungszahlen besitzen Fette, welche Triglyceride von Fettsäuren mit niederem Molekulargewicht enthalten, wie z. B. das Butterfett, das Kokosfett und der Meerschweintran, während umgekehrt die Triglyceride hochmolekularer Fettsäuren (z. B. der Erukasäure im Rüböle resp. in den Cruciferenölen und der Ricinolsäure im Ricinusöle) durch niedere Verseifungszahlen charakterisiert sind.

3. Die Ätherzahl.

Die Ätherzahl gibt die Anzahl der Milligramme Ätzkali an, welche zur Verseifung der neutralen Ester in 1 g des Fettes oder des Wachses nötig sind.

Die Verseifungszahl kann bei Fetten oder Wachsen, welche freie Fettsäuren enthalten, auch als die Summe der „Säurezahl" und der „Ätherzahl" betrachtet werden.

Die Ätherzahl wird entweder aus der Differenz zwischen Verseifungs- und Säurezahl gefunden oder direkt bestimmt, indem man die zur Ermittlung der Säurezahl mit Kalilauge neutralisierte Probe genau wie zur Bestimmung der Verseifungszahl behandelt, also mit 25 ccm alkoholischer Kalilauge kocht, mit Salzsäure zurücktitriert, etc.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1894. 16. 408.

[2]) Commercial Organic Analysis 40.

[3]) Chem.-Ztg. 1893. 435; Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 25.

4. Die Reichert-Meißlsche Zahl.[1])

Die Reichert-Meißlsche Zahl gibt die Anzahl der Kubikcentimeter zehntelnormaler Kalilauge an, welche zur Neutralisation der leicht flüchtigen Fettsäuren von 5 g eines Fettes erforderlich sind.

a) Verfahren, bei welchen die flüchtigen Fettsäuren abdestilliert werden.

Der Prozentgehalt eines Fettes an flüchtigen Fettsäuren läßt sich nicht leicht ermitteln. Dagegen erhält man zu Vergleichen sehr geeignete Zahlen, wenn man nach Reichert die Sättigungskapazität der flüchtigen Fettsäuren bestimmt.

Die Reichertsche Zahl bezeichnete ursprünglich die Anzahl Kubikcentimeter $^1/_{10}$-Normallauge, welche zur Neutralisation der aus 2·5 g Fett nach der unten gegebenen Vorschrift gewonnenen, flüchtigen Fettsäuren notwendig sind.

Gegenwärtig arbeitet man fast ausschließlich nach der von Meißl vorgeschlagenen Modifikation des Verfahrens, welche 5 g Fett verarbeitet und demnach zur Absättigung des Destillates nahezu die doppelte Menge $^1/_{10}$-Normallauge verbraucht. Zur Vermeidung von Irrtümern ist bei Anführung der Reichertschen Zahl daher stets auch die Fettmenge, auf welche sie sich bezieht, und am besten auch das befolgte Verfahren zu nennen.

Hier sei die Vorschrift Meißls[2]) angeführt, welche sich nur dadurch von der ursprünglichen unterscheidet, daß sie vorschreibt, doppelt so viel Fett zu nehmen, um den Titrierfehler zu verkleinern, schwächeren Weingeist zur Verseifung zu verwenden, um einem Verlust an flüchtigen Fettsäuren (durch Esterifikation) vorzubeugen, und endlich zur Erzielung ruhigeren Siedens Bimssteinstückchen zuzusetzen.

5 g[3]) geschmolzenes und filtriertes Fett werden in einem Kölbchen von ca. 200 ccm Inhalt mit ca. 2 g festem Ätzkali, welches man in gleich langen Stücken vorrätig hält, und 50 ccm 70 $^0/_0$ igen Alkohols unter Schütteln auf dem Wasserbade verseift, bis zur vollständigen Verflüchtigung des Alkohols eingedampft, der dicke Seifenbrei in 100 ccm Wasser gelöst, mit 40 ccm Schwefelsäure (1 : 10) versetzt und nach Zugabe einiger hanfkorngroßer

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 68.

[2]) Dinglers polyt. Journal 233. 229.

[3]) M. Siegfeld (Chem.-Ztg. 1898. 738) empfiehlt das geschmolzene Fett in einer auf 45°—55° C. vorgewärmten Pipette abzumessen anstatt zu wägen.

Bimssteinstücke durch ein mit einem Liebigschen Kühler in Verbindung stehendes Rohr destilliert. Zweckmäßig ist es, eine weite Kugelröhre anzusetzen, um ein Überspritzen der Schwefelsäure zu verhüten. Man fängt 110 ccm des Destillates in einem kubizierten Kolben auf, wozu etwa eine Stunde nötig ist, mischt, filtriert davon 100 ccm in einen zweiten kubizierten Kolben ab und titriert nach Zusatz von Lackmustinktur oder Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$-Normalalkali, bis zur neutralen Reaktion. Man vergrößert die verbrauchte Anzahl Kubikcentimeter um ein Zehntel und bezieht das Resultat auf 5 g Substanz. (Die ursprüngliche Reichertsche Zahl beträgt näherungsweise die Hälfte der Reichert-Meißlschen.)

Man verbraucht z. B. für 5 g Butterfett im Durchschnitt 28·0 ccm $^1/_{10}$-Normallauge, somit ist 28·0 die Reichert-Meißlsche Zahl des Butterfettes.

Der zum Verseifen benutzte Alkohol muß selbstverständlich säure- und aldehydfrei sein. Man kann zu seiner Prüfung einen Kontrollversuch ohne Fett vornehmen und verwendet am besten über Kalihydrat destillierten oder nach Waller (S. 63) gereinigten Weingeist.

Nach Schweißinger[1]) bringt die Verwendung nicht gereinigten Alkohols infolge der Bildung von Essigsäure beim Kochen mit Kalihydrat beträchtliche Fehler mit sich. Der beste Spiritus des Handels gab bei einer blinden Probe 0·66, absoluter Alkohol 0·28 Reichertsche Zahl.

Bei der Destillation nach Reichert-Meißl gehen die flüchtigen Fettsäuren nicht vollständig ins Destillat. So fand Richard Meyer, daß sich der Verbrauch der $^1/_{10}$-Normallauge um $25^0/_0$ steigert, wenn man mit Wasserdampf destilliert. Man muß somit jeden Versuch unter genau denselben Bedingungen ausführen, wenn man genau vergleichbare Resultate erhalten will.

Die bei dem Destillationsprozeß in kleiner Menge mitgerissenen, in Form von Öltröpfchen im Destillate schwimmenden und festen Fettsäuren werden durch die Filtration entfernt. Etwas größer ist die Menge dieser Fettsäuren im Destillate bei Fetten, welche einen größeren Prozentsatz an schwer flüchtigen Fettsäuren enthalten, wie z. B. bei Kokosbutter. J. Wauters[2]) hat vorgeschlagen, auch die zur Sättigung der unlöslichen, flüchtigen Fettsäuren nötige Laugenmenge zu ermitteln, was mit Hilfe des von ihm modifizierten Reichert-Meißlschen Verfahrens möglich ist.

Außer diesem Vorschlage sind noch eine ganze Reihe von

---

[1]) Pharm. Centralh. 8. 320; Chem. Ztg. Rep. 1887. 174.

[2]) Bullet. d'Assoc. Belge des Chim. 1901. 25.

Modifikationen der vortrefflichen Reichert-Meißlschen Methode empfohlen worden.

So soll z. B. nach Munier[1]) anstatt mit Schwefelsäure mit Phosphorsäure destilliert werden, wobei, wie Cornwall[2]) gezeigt hat, sehr häufig viel zu niedrige Werte für die Reichert-Meißlsche Zahl gefunden werden.

Vorschriften zur Durchführung der Reichertschen Probe sind ferner von Wollny, Ed. v. Raumer, Nilson, Walter, Sendtner u. a. gegeben worden.

Wollny[3]) legt das Hauptgewicht auf den Ausschluß der Kohlensäure. Er verwendet möglichst kohlensäurefreie Natronlauge zur Verseifung und vermeidet jeden Zutritt von Kohlensäure zu der alkalischen Seifenlösung.

Sendtner[4]) stellte fest, daß man nach Reichert-Meißl ebenso gute Zahlen erhält, wie nach Wollny; er hat das Wollnysche Verfahren etwas abgeändert und diese Abänderungen bilden die Grundlage des Verfahrens, welches in der Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen für das deutsche Reich vorgeschrieben ist, und nach welchem man in der folgenden Weise vorgeht:

Genau 5 g Fett werden mit einer Pipette in einem Kölbchen von 300—350 ccm Inhalt abgewogen, und das Kölbchen wird auf das kochende Wasserbad gestellt. Zu dem geschmolzenen Fette läßt man aus einer Pipette unter Vermeidung des Einblasens 10 ccm einer alkoholischen Kalilauge (20 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Alkohol von 70 Volumprozenten gelöst) fließen. Während man nun den Kolbeninhalt durch Schütteln öfter zerteilt, läßt man den Alkohol zum größten Teil weggehen; es tritt bald Schaumbildung ein, die Verseifung geht zu Ende und die Seife wird zähflüssig; sodann bläst man so lange in Zwischenräumen von etwa je $^1/_2$ Minute mit einem Handblasebalg unter gleichzeitiger, schüttelnder Bewegung des Kolbens Luft ein, bis durch den Geruch kein Alkohol mehr wahrzunehmen ist. Der Kolben darf hierbei nur immer so lange und so weit vom Wasserbade entfernt werden, als es die Schüttelbewegung erfordert. Man verfährt am besten in der Weise, daß man mit der Rechten den Ballon des Blasebalgs drückt, während die Linke den Kolben, in dessen Hals das mit einem gebogenen Glasrohre versehene Schlauchende des Ballons eingeführt ist, faßt und schüttelt. Auf diese Weise ist in 15, läng-

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 394.
2) Chemical News 53. 20.
3) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889. 28. 721.
4) Archiv f. Hygiene 8. 422.

stens in 25 Minuten die Verseifung und die vollständige Entfernung des Alkohols bewerkstelligt. Man läßt nun sofort 100 ccm Wasser zufließen und erwärmt den Kolbeninhalt noch einige Zeit mäßig, wobei der Kolben lose bedeckt auf dem Wasserbade stehen bleibt, bis die Seife vollkommen klar gelöst ist. Sollte hierbei ausnahmsweise keine völlig klare Lösung zu erreichen sein, so wäre der Versuch wegen ungenügender Verseifung zu verwerfen und ein neuer anzustellen.

Zu der etwa 50° C. warmen Lösung fügt man sofort 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Raumteil konz. Schwefelsäure auf 10 Raumteile Wasser) und einige erbsengroße Bimssteinstückchen. Der auf ein doppeltes Drahtnetz gesetzte Kolben wird darauf sofort mittels eines schwanenhalsförmig gebogenen Glasrohres (von 20 cm Höhe und 6 mm lichter Weite), welches an beiden Enden stark abgeschrägt ist, mit einem Kühler (Länge des vom Wasser umspülten Teiles nicht unter 50 cm) verbunden, und sodann werden genau 110 ccm Flüssigkeit abdestilliert (Destillationsdauer nicht über $^1/_2$ Stunde). Das Destillat mischt man durch Schütteln, filtriert durch ein trockenes Filter und mißt 100 ccm ab. Diese werden nach Zusatz von 3—4 Tropfen Phenolphtaleïnlösung mit $^1/_{10}$-Normalalkalilauge titriert; der Verbrauch wird durch Hinzuzählen des zehnten Teils auf die Gesamtmenge des Destillats berechnet. Bei jeder Versuchsreihe führt man einen blinden Versuch aus, indem man 10 ccm der alkoholischen Kalilauge mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, daß ungefähr eine gleiche Menge wie bei der Verseifung von 5 g Fett ungebunden bleibt, und sonst wie bei dem Hauptversuch verfährt. Die bei dem blinden Versuche verbrauchten Kubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalalkalilauge werden von den bei dem Hauptversuche verbrauchten abgezogen. Die so erhaltene Zahl ist die Reichert-Meißlsche Zahl. Die alkoholische Kalilauge genügt den Anforderungen, wenn bei dem blinden Versuch nicht mehr als 0·4 ccm $^1/_{10}$-Normalalkalilauge zur Sättigung von 110 ccm Destillat verbraucht werden.

Kreiß,[1]) Pinette, Prager, Stern, Schatzmann und Bünte[2]) führen die Verseifung anstatt mit alkoholischer Lauge mit konzentrierter Schwefelsäure aus. Die Bildung von Estern ist bei diesem Verfahren ausgeschlossen. Die Vorschrift ist die folgende:

5 g Fett werden in einem, einen Liter fassenden Erlenmeyerkolben im Trockenschrank auf 100° C. erhitzt, 10 ccm Schwefel-

---

[1]) Chem.-Ztg. 1892. 16. 1394.
[2]) Chem.-Ztg. 1894. 18. 204.

säure von der genau einzuhaltenden Dichte von 1·8355 zugesetzt und bis zur Lösung des Fettes umgeschwenkt. Nun wird 10 Minuten auf einem Wasserbade von 30—32° C. erwärmt, unter starkem Umschwenken 150 ccm Wasser zugesetzt und zur Oxydation der immer auftretenden, schwefeligen Säure konzentrierte Permanganatlösung bis zur einige Augenblicke anhaltenden Rotfärbung zugesetzt. Beim Abdestillieren der flüchtigen Fettsäuren verfährt man nach der Reichertschen Methode. Die Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure ist nicht bei allen Fetten gleich rasch beendigt, Butterfett wird beispielsweise merklich rascher verseift als Margarin. Bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen stimmen die Zahlen mit den nach der Reichert-Meißlschen Methode erhaltenen überein.

Mansfeld empfiehlt zur Vermeidung von Esterbildungen die Verwendung von starker, wässeriger Kalilauge zur Verseifung, und Schmidt und vor ihm Leffmann und Beam[1]) ersetzen zu dem gleichen Zwecke den Alkohol durch Glycerin.

Die Verseifung mit Glycerin ist im Kaiserlichen Gesundheitsamte in Berlin erprobt worden und hat sich dort sehr bewährt. Nach der amtlichen Anweisung zur Untersuchung von Fetten in Käsen hat man in folgender Weise zu verfahren:

Man gibt zu genau 5 g Butterfett in einem Kölbchen von etwa 300 ccm Inhalt 20 g Glycerin und 2 ccm Natronlauge (erhalten durch Auflösen von 100 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 100 Gewichtsteilen Wassers, Absetzenlassen des Ungelösten und Abgießen der klaren Flüssigkeit). Die Mischung wird unter beständigem Umschwenken über einer kleinen Flamme erhitzt; sie gerät alsbald ins Sieden, das mit starkem Schäumen verbunden ist. Wenn das Wasser verdampft ist (in der Regel nach 5 bis 8 Minuten), wird die Mischung vollkommen klar; dies ist das Zeichen, daß die Verseifung des Fettes vollendet ist. Man erhitzt noch kurze Zeit und spült die an den Wänden des Kolbens haftenden Teilchen durch wiederholtes Umschwenken des Kolbeninhalts herab. Dann läßt man die flüssige Seife auf etwa 80° bis 90° C. abkühlen und wägt 90 g Wasser von etwa 80° bis 90° C. hinzu. Meist entsteht sofort eine klare Seifenlösung; andernfalls bringt man die abgeschiedenen Seifenteile durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung. Man versetzt die Seifenlösung mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 ccm konzentrierte Schwefelsäure im Liter enthaltend) und verfährt wie bei der Verseifung mit alkoholischem Kali.

---

[1]) Analyst 1891. 153; Journ. Amer. chem. Soc. 1894. 16. 673; Analyst 1896. 251.

Die durch Verseifung mit Glycerin erhaltenen Zahlen stimmen mit den durch Verseifung mit alkoholischem Kali erhaltenen sehr gut überein.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, das Reichertsche Verfahren auch so abzuändern, daß man nicht nur einen aliquoten Teil, sondern die Gesamtmenge der flüchtigen Fettsäuren ins Destillat bekommt. Zu diesem Zwecke wurde die Destillation unter Zusatz neuer Wassermengen mehrmals wiederholt. Doch ist dieses Verfahren für die technische Fettprüfung zu zeitraubend und gibt außerdem nach v. Raumer[1]) unrichtige Resultate, weil bei der wiederholten Destillation fortschreitende Zersetzung der nicht flüchtigen Fettsäuren stattfindet.

Auch das Verfahren Goldmanns, welcher mit Wasserdampf destilliert, hat seiner Umständlichkeit wegen keinen Anklang gefunden, doch verdient es wohl als allgemeine Methode zur vollständigen Trennung der flüchtigen von den nichtflüchtigen Fettsäuren hier angeführt zu werden.

Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach Goldmann:[2]) 5 g des geschmolzenen, vom Bodensatze abgegossenen und klar filtrierten Butterfettes werden in einen Kolben von 300 ccm Inhalt, dessen Hals 12 cm lang und 2 cm weit ist, eingewogen. Dem durch Erwärmen verflüssigten Fette werden 10 ccm Alkohol von 96 Vol.-Proz. und sodann 2 ccm einer 50 $^0/_0$igen, wässerigen Natronlauge, die unter Kohlensäureabschluß aufbewahrt wird, hinzugesetzt. Nachdem der auf einer Asbestplatte stehende Kolben 20 Minuten lang mit kleiner Flamme am Rückflußkühler erwärmt worden war, bringt man den Kühler durch eine Wendung von 55^0 in eine schräge Lage und fängt in einem graduierten Gläschen 6 ccm des Destillates auf. Hierauf wird die Flamme entfernt, und behufs völligen Austreibens des von der Seife festgehaltenen Alkohols dieser durch langsames Einleiten von Wasserdampf verjagt. Zu diesem Zwecke ist ein auf einer Asbestplatte stehender Literkolben, zu drei Vierteilen mit Wasser gefüllt, bei Beginn der Operation mittels Muenkeschen Brenners erhitzt worden und eine Viertelstunde im Kochen geblieben. Dieser Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen geschlossen, durch den zwei rechtwinklig gebogene Schenkel führen. Der eine dieser beiden mit Gummirohr versehen und durch einen Quetschhahn verschließbar, dient zur Ableitung überflüssigen Wasserdampfes; der andere überträgt den Dampf in den Verseifungskolben und

---

[1]) Archiv f. Hygiene 1888. 8. 407.

[2]) Chem.-Ztg. 12. 1888. 308.

ist mit einem, bis 1 cm über den Boden dieses Kolbens reichenden Schenkel durch Gummischlauch, der einen Quetschhahn trägt, verbunden. Der Verseifungskolben trägt einen Stopfen mit drei Bohrungen, in welche das oben erwähnte Glasrohr, eine kurze Trichterröhre und ein zweiter Schenkel eingesetzt sind, der 10 cm über dem Stopfen hervorragt und durch einen Gummischlauch mit dem Kühler verbunden ist.

Das Einleiten von Wasserdampf wird so reguliert, daß sich im Anfang so viel Wasser im Verseifungskolben ansammeln kann, daß das Ende des Einleitungsrohres die Flüssigkeit berührt. Man sammelt nun 50 ccm Destillat in einem kleinen Kolben auf, ersetzt diesen durch einen größeren, sperrt die Dampfzufuhr ab und öffnet dafür das Ableitungsrohr für den überschüssigen Dampf. Man läßt aus dem Trichterrohr 5 ccm Schwefelsäure (200 ccm konzentrierte Schwefelsäure im Liter enthaltend) einfließen und erwärmt mit kleiner Flamme, bis die Fettsäuren klar geschmolzen sind. Nun wird mit Wasserdampf destilliert, das Destillat in Fraktionen von 100 ccm aufgefangen, jede Fraktion mit $^1/_{10}$-Normalbarytwasser und Phenolphtaleïn als Indikator titriert, und die Destillation so lange fortgesetzt, bis die letzte Fraktion nur mehr 0·05 ccm Barytlösung verbraucht. Die letztere Zahl ist dem Gesamtverbrauch an Alkali nicht zu addieren.

Bei einem Versuche mit 5·200 g Butterfett bedurften die ersten 100 ccm Destillat 24·45 ccm $\frac{n}{10}$-Lauge, die folgenden Fraktionen 1·40, 0·55, 0·35, 0·25, 0·20, 0·15, 0·15, 0·20, 0,10, 0·10, 0·10 ccm, die dreizehnte endlich 0·05 ccm. Für 5 g ein und derselben Butter war der Gesamtverbrauch für 10—13 Fraktionen 30·66—31·29 ccm $\frac{n}{10}$-Lauge.

b) Verfahren, bei welchen die flüchtigen Fettsäuren nicht abdestilliert werden.

Bei den hierher gehörigen Methoden wird nicht die Sättigungskapazität der flüchtigen, sondern die der löslichen Fettsäuren bestimmt, wobei allerdings nahezu die gleichen Zahlen erhalten werden, da die Löslichkeit und Flüchtigkeit der Fettsäuren nahezu gleichen Schritt halten.

Erstes Verfahren.[1])

4—5 g Fett werden mit 50—60 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normalkalilauge verseift und das überschüssige Kali mit $^1/_2$-Normalsalz-

[1]) Bondzýnski u. Rufi, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1890. 1.

säure neutralisiert (s. Verseifungszahl). Der Alkohol wird durch Abdampfen entfernt, die Seife mit überschüssiger Salzsäure zerlegt, die unlöslichen Fettsäuren auf einem Filter mit heißem Wasser gewaschen (s. Hehnerzahl), in Alkokol gelöst und mit $^1/_2$-Normallauge titriert. Die Differenz zwischen dem zur Verseifung und dem zur Titration der unlöslichen Fettsäuren verbrauchten Kalihydrat ist die zur Neutralisation der flüchtigen Fettsäuren erforderliche Menge.

Beispiel: 4·573 g Fett verbrauchten zur Verseifung 1040 mg Kalihydrat, die daraus abgeschiedenen, unlöslichen Fettsäuren 910 mg, somit die löslichen 130 mg. Demnach verbrauchen die löslichen Säuren aus 5 g Butterfett 142 g Kalihydrat, oder, da 1 ccm $^1/_{10}$-Normallauge 5·61 mg Kalihydrat enthält, 25·3 ccm $^1/_{10}$-Normallauge. Die auf diesem Wege gefundene Reichert-Meißlsche Zahl ist somit 25·3.

Zweites Verfahren.

Nach Morse und Burton,[1]) Planchon[2]) und Bondzynski und Rufi[3]) kann die Reichert-Meißlsche Zahl auch nach folgender Vorschrift ermittelt werden:

4—5 g Fett werden mit 50—60 ccm titrierter, alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol durch Abdampfen entfernt, und die wäßrige Seifenlösung mit der der angewandten Lauge genau entsprechenden Menge titrierter Schwefelsäure versetzt. Die unlöslichen Fettsäuren werden ausgewaschen, und das Filtrat mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge titriert. Die auf 5 g Substanz bezogene Anzahl Kubikcentimeter gibt direkt die Reichert-Meißlsche Zahl.

Es ist klar, daß man mit dieser Bestimmung auch leicht die Bestimmung der Verseifungszahl und der Hehnerschen Zahl vereinigen kann. Zur Ermittelung der Verseifungszahl kocht man in gewöhnlicher Weise mit alkoholischer $^1/_2$-Normalkalilauge und titriert mit ebenso starker Salzsäure zurück. Dann erst verdünnt man mit Wasser, kocht den Alkohol ab und setzt noch genau so viel $^1/_{10}$-Normalsalzsäure hinzu, als notwendig ist, um die Fettsäuren in Freiheit zu setzen. Die dazu notwendige Quantität kann man berechnen, da sie der vorher ermittelten Verseifungszahl entspricht. Über das Verfahren von Morse und Burton s. auch Kuhbutter.

A. Zega[4]) will die Menge der in schwefelsäurehaltigem Wasser

[1]) Amer. Chem. J. 1888. 10. 322.
[2]) Mon. Scient. 1888. 1096.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1890. 1.
[4]) Chem.-Ztg. 1895. 19. 504.

löslichen Fettsäuren in der Weise ermitteln, daß er nach dem Verseifen und Zersetzen der Seife mit verdünnter Schwefelsäure die unlöslichen Fettsäuren abfiltriert und im Filtrate einerseits unter Zusatz von Methylorange den Schwefelsäureüberschuß, andererseits unter Benutzung von Phenolphtaleïn den gesamten Säuregehalt bestimmt. Das Verfahren basiert auf der jedenfalls nicht ganz zutreffenden Voraussetzung, daß Methylorange gegen die im Wasser gelösten Fettsäuren unempfindlich ist.

Drittes Verfahren.

G. Firtsch[1]) und später J. König und F. Hart[2]) haben versucht, die löslichen Fettsäuren an Baryt zu binden und diesen quantitativ zu bestimmen. Firtsch verseift mit wäßriger Barytlösung im Druckfläschchen, König und Hart kochen eine alkoholische Fettlösung mit Barytwasser bei gewöhnlichem Druck.

König und Hart wägen etwa 5 g des Fettes in einem 300 ccm-Kolben ab, übergießen mit 60 ccm Alkohol, erwärmen auf dem Wasserbade, fügen bei schräg gehaltenem Kolben 40 ccm heißer Barytlauge (17·5 g Barythydrat in 100 ccm Wasser) hinzu und kochen 3—3$^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler. Man füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf, schüttelt durch, filtriert und leitet in 250 ccm des Filtrates Kohlensäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Man kocht in einer Porzellanschale ein, verdampft dann auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene, läßt erkalten, versetzt den Rückstand unter allmählichem Zusatze und tüchtigem Durchrühren mit 250 ccm destillierten Wassers und filtriert 200 ccm ab. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, der schwefelsaure Baryt abfiltriert, gewogen und auf Baryumoxyd umgerechnet. Das in Milligrammen ausgedrückte Resultat mit $^3/_2$ multipliziert und auf 5 g Fett bezogen wird als „Barytzahl" angeführt. Diese gewiß nicht glücklich gewählte Zahl gibt somit die Anzahl Milligramme Baryt (BaO) an, die in den löslichen Barytsalzen enthalten ist, welche 5 g Fett liefern können.

Nach H. Kreiß und W. Baldin[3]) und Laves[4]) ergibt das Barytverfahren auf keinen Fall bessere Resultate, als das Destillationsverfahren.

---

[1]) Dinglers polyt. Journal 278. 1890. 422.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 30. 292.
[3]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1892. 189.
[4]) Arch. f. Pharmacie 1893. 356.

5. Die Hehnersche Zahl.

Die Hehnersche Zahl gibt die Menge an unlöslichen Fettsäuren an, welche 100 Teile Fett liefern können.

Die Bestimmung erfolgt in folgender Weise:

a) Nach Hehner.[1]) Ein kleines, das getrocknete und filtrierte Fett enthaltendes Gläschen wird samt einem Glasstabe gewogen, dann bringt man daraus mittels des Glasstabes 3—4 g Fett in eine Schale von 5″ Durchmesser und wägt das Becherglas mit dem Glasstabe zurück. Man übergießt das Fett mit 50 ccm Alkohol, fügt 1—2 g Ätzkali hinzu und erwärmt unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade, bis sich das Fett klar gelöst hat. Nach 5 Minuten setzt man einen Tropfen destillierten Wassers hinzu; entsteht dadurch eine Trübung (durch unverseiftes Fett), so erhitzt man weiter und wiederholt die Prüfung mit Wasser. Die klare Seifenlösung wird bis zur Sirupdicke verdampft, der Rückstand in 100—150 ccm Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert. Man erhitzt, bis sich die Fettsäuren als klares Öl an der Oberfläche gesammelt haben, und filtriert durch ein vorher bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter aus sehr dichtem Papier von 4—5″ Durchmesser. Gewöhnliches Papier läßt die Flüssigkeit leicht trübe hindurch. Dabei gebraucht man die Vorsicht, das Filter zuerst zur Hälfte mit heißem Wasser anzufüllen und dann erst die Fettsäuren aufzugießen. Dann wäscht man mit siedendem Wasser nach, bis Lackmustinktur nicht mehr gerötet wird. Fleischmann und Vieth[2]) schreiben vor, so lange zu waschen, bis die äußerst schwach saure Reaktion, die 5 ccm des Filtrates mit einem Tropfen Lackmustinktur geben, sich nicht mehr vermindert. Zum Auswaschen sind manchmal 2—3 Liter Wasser für 3 g Substanz notwendig, sonst können die an der Grenze der Löslichkeit stehenden Fettsäuren (Laurinsäure) zurückgehalten werden. Reagiert das Filtrat nicht mehr sauer, so kühlt man den Trichter in einem mit Wasser gefüllten Glase und stellt ihn dabei so weit ein, daß das Niveau in Trichter und Glas ziemlich gleich steht. Dabei erstarren die Fettsäuren meistens. Dann läßt man das Wasser ablaufen und trocknet das Filter in einem gewogenen Becherglase bei 100° C. Man wägt nach zwei Stunden, dann abermals nach $2^1/_2$ Stunden. Die Differenz ist meist kleiner als 1 Milligramm.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 145.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 287.

Eine völlige Konstanz ist nicht zu erwarten', weil zwei Fehlerquellen vorhanden sind, von denen die eine eine Gewichtszunahme, die andere eine Gewichtsabnahme bewirkt. Die erste ist die Neigung der ungesättigten Fettsäuren, sich zu oxydieren, die zweite liegt in der, wenn auch nur äußerst geringen Flüchtigkeit der Fettsäuren. Insbesondere bei Fettsäuren mit hoher Jodzahl ist ein allzu langes Erwärmen auf 100° C. vor dem Wägen nicht zu empfehlen[1]) (Fahrion).

b) Nach Dalican.[2]) Derselbe hat die Hehnersche Methode folgendermaßen modifiziert: 10 g Fett werden in einem Kolben von 250—300 ccm Inhalt geschmolzen und dann mit 80 ccm 85grädigen Weingeistes und 6 g in 6—8 ccm Wasser gelösten Ätznatrons verseift. Nach 30—40 Minuten ist die Verseifung beendet. Man beläßt auf dem Wasserbade, bis der Alkohol verdampft ist, fügt 150 ccm Wasser und nach und nach 25 ccm einer Salzsäure hinzu, welche durch Mischen von einem Volumteil konzentrierter Säure mit vier Volumteilen Wasser hergestellt wurde. Nach jedem Zusatze schwenkt man den Kolben im Kreise. Dann beläßt man noch 25—30 Minuten auf dem Wasserbade, bis das Fett ganz klar und durchsichtig obenauf schwimmt, nimmt alsdann vom Wasserbade weg, läßt 30 Minuten stehen und kühlt dann noch mit Wasser. Nach zwei Stunden zerbricht man den Fettkuchen mit einem Glasstabe, gießt das Wasser durch ein glattes Filter ab, fügt ca. 250 ccm kochendes Wasser in zwei Partien hinzu, so daß man nach dem ersten Zusatz gut umschütteln kann, läßt 40 Minuten stehen, kühlt mit Wasser und verfährt wie früher. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis sich ein in das Waschwasser eingelegtes Lackmuspapier auch nach 20 Minuten nicht rötet, wozu meist 8—10 Waschungen notwendig sind. Die unlöslichen Fettsäuren bringt man endlich in ein Porzellanschälchen, den Kolben wäscht man mit heißem Wasser aus. Alle Waschwässer werden filtriert. Die kleine Menge Fettsäure bringt man leicht vom Filter, nur muß dasselbe stets naß gehalten werden. Man trocknet bei 100°—110° C. und wägt zuerst nach einer Stunde, dann nach weiteren 20 und 15 Minuten bis zur annähernden Gewichtskonstanz.

c) Nach Hager.[3]) Die nach Hehner ausgeschiedenen Fettsäuren werden wie bei der Seifenanalyse (s. dort) mit einer gewogenen Menge von Paraffin oder weißem Wachs zusammen-

---

[1]) Chem.-Ztg. 1893. 435.

[2]) Moniteur scientif. 12. 989.

[3]) Pharm. Central-Blatt 9. Band.

geschmolzen und dann viermal mit Wasser gewaschen, dem 20 % Alkohol zugesetzt sind. Diese Methode dürfte wohl nicht die Sicherheit der unter *a* und *b* beschriebenen bieten.

d) Nach West-Knights.[1]) Dieses Verfahren unterscheidet sich wesentlich von dem Hehnerschen, indem es nicht auf der Unlöslichkeit der freien Fettsäuren, sondern ihrer Barytsalze basiert. Es ist somit nicht von vornherein erwiesen, daß die beiden Methoden gleiche Resultate geben müssen, da die Löslichkeit der Fettsäuren der ihrer Barytsalze nicht proportional sein muß. Die von West-Knights ermittelten Zahlen stimmen aber mit den von Hehner gefundenen recht gut überein.

1—3 g Fett werden mit dem doppelten Volumen alkoholischer Kalilauge verseift, auf 300 ccm verdünnt und mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen, in einem auf 220 ccm graduierten Cylinder mit Salzsäure zersetzt und mit 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Davon dunstet man einen aliquoten Teil ab und wägt den Rückstand.

Die Hehnerschen Zahlen liegen bei den meisten Fetten zwischen 95 und 97; eine Ausnahme macht in erster Linie die Butter mit durchschnittlich 87·5, ferner Kokosfett, Palmkernöl und Krotonöl.

6. Die Acetylzahl.

Die Acetylzahl der Fettsäuren gibt die Anzahl der Milligramme Ätzkali an, welche zur Neutralisation der aus einem Gramme der acetylierten Fettsäuren durch Verseifung erhaltenen Essigsäure notwendig ist.

Die Acetylzahl gestattet die quantitative Bestimmung des Hydroxylgehaltes einer Substanz und liefert demnach ein Maß für den Gehalt eines Fettes, Fettgemisches oder Bestandteiles eines Fettes an Oxyfettsäuren oder Fettalkoholen. Zur Bestimmung der Acetylzahl von Fettsäuren verfährt man nach Benedikt und Ulzer[2]) wie folgt:

20—50 g der nach S. 86 aus dem Fett gewonnenen, nicht flüchtigen Fettsäuren werden mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid zwei Stunden in einem Kölbchen mit Rückflußrohr gekocht, die Mischung in ein hohes Becherglas von 1 l Inhalt entleert, mit 500—600 ccm Wasser übergossen und mindestens eine halbe Stunde gekocht. Um ein Stoßen der Flüssigkeit zu

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 466.
[2]) Monatshefte f. Chemie VIII. 40.

vermeiden, leitet man durch ein nahe dem Boden des Bechers mündendes Kapillarrohr einen langsamen Kohlensäurestrom ein. Nach einiger Zeit hebert man das Wasser ab (am besten nach S. 87) und kocht noch dreimal in gleicher Weise aus. Dann ist, wie man sich durch eine Prüfung mit Lackmuspapier überzeugen kann, alle Essigsäure entfernt. Nun filtriert man die acetylierten Säuren im Luftbade durch ein trockenes Filter und bestimmt die „Acetyl-Säurezahl" und die „Acetylzahl" der Fettsäuren. Zu diesem Zwecke verfährt man gerade so, wie zur Bestimmung der Säure- und Ätherzahl eines Fettes, wobei man jedoch statt der alkoholischen, wäßrige Kalilauge verwenden kann. Man löst demnach 3—5 g der acetylierten Fettsäuren in säure- und fuselfreiem Weingeist auf, setzt Phenolphtaleïn hinzu und titriert mit $^1/_2$-Normallauge bis zur Rotfärbung, dann fügt man einen Überschuß alkoholischer Lauge hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden und titriert mit Salzsäure zurück. Die Summe der Acetyl-Säurezahl und der Acetylzahl heißt „Acetyl-Verseifungszahl". Man kann demnach zur Ermittlung der Acetylzahl auch die Verseifungszahl und Säurezahl der acetylierten Fettsäuren bestimmen und die Acetylzahl aus der Differenz finden. Die Acetylzahl ist gleich Null, wenn die Probe keine Oxyfettsäuren enthält.

Beispiel: 3·379 g acetylierte Fettsäuren aus Ricinusöl verbrauchten zur Absättigung 17·2 ccm $^1/_2$-Normalkalilauge oder $17{\cdot}2 \times 0{\cdot}02805\,g = 0{\cdot}4825$ g Kalihydrat, woraus sich die Acetyl-Säurezahl $482{\cdot}5 : 3{\cdot}379 = 142{\cdot}5$ ergibt. Zu der neutralisierten Probe wurden noch 32·8 ccm, somit im ganzen 50 ccm, Kalilauge zufließen gelassen. Nach dem Kochen wurde mit 14·3 ccm $^1/_2$-Normalsalzsäure zurücktitriert. Somit verbleiben zur Absättigung der abgespaltenen Essigsäure $32{\cdot}8 - 14{\cdot}3 = 18{\cdot}5$ ccm $^1/_2$-Normalkalilauge oder $18{\cdot}5 \times 0{\cdot}02805 = 0{\cdot}5189$ g Kalihydrat, woraus sich die Acetylzahl $518{\cdot}9 : 3{\cdot}379 = 153{\cdot}5$ ergibt.

Nachdem Lewkowitsch nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren auch bei Fettsäuren, welche keine Oxyfettsäuren enthielten, nicht unerhebliche Acetylzahlen erhielt[1]) (eine Beobachtung, welche Benedikt, der Verfasser u. a. bei zahlreichen Ver-

---

[1]) Proceed. Chem. Soc. 1890. 72; 91. An dieser Stelle sei erwähnt, daß A. Albitzky (Journ. f. prakt. Chem. 1900. 61. 98) zwar durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Fettsäuren Fettsäureanhydride dargestellt hat; hierbei wurde jedoch die Mischung im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, also nach einem Verfahren gearbeitet, welches sich mit dem hier beschriebenen nicht vergleichen läßt.

suchen nicht konstatieren konnten), schlug er sowohl,[1]) als auch Henriques[2]) vor, die Acetylzahl der acetylierten Fettsäuren in der Weise zu bestimmen, daß durch Verseifen der acetylierten Fettsäuren mit Lauge erst die Essigsäure abgespalten, dann mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und ähnlich wie beim Reichert-Meißlschen Verfahren abdestilliert wird. Die Destillation ist hierbei so weit zu treiben, bis keine merklichen Säuremengen mehr übergehen. Die Essigsäure im Destillate wird abtitriert.

Dieses Verfahren gibt niedrigere Acetylzahlen wie das erst beschriebene, es zeigen sich jedoch sowohl bei Proben verschiedener Acetylierung als auch bei Proben der gleichen Acetylierung, welche vor der Wägung kurze Zeit bei 100° C. getrocknet worden waren, nicht unerhebliche Differenzen (Holde).[3])

Nach einem zweiten Vorschlage Lewkowitschs[4]) soll nicht die „Acetylzahl der Fettsäuren", sondern die „Acetylzahl des Fettes" bestimmt werden, weil sich die Acetylzahl der Fettsäuren nur auf die unlöslichen Fettsäuren bezieht. Der Vorgang bei dieser Bestimmung ist der, daß das Fett direkt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert und in dem Acetylprodukte nach Verseifung und Ansäuern mit Schwefelsäure die abgespaltene Essigsäure durch den Destillationsprozeß wie früher bestimmt wird. Dieser Vorschlag Lewkowitschs ist insofern als kein glücklicher zu bezeichnen, als, wie Lewkowitsch selbst anführt,[5]) eine derartige Acetylzahl außer Oxyfettsäure und Fettalkoholen noch die Gegenwart einer ganzen Serie von Körpern anzeigt wie z. B. diejenige von Mono- und Diglyceriden und Glycerin.

7. Die Jodzahl.

Die Jodzahl gibt an, wie viel Prozente Jod ein Fett aufzunehmen vermag.

Sie bildet demnach ein Maß für den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Fettsäuren. Die ungesättigten Fettsäuren können sich sowohl in freiem Zustande als auch in Form ihrer Glyceride mit Halogenen vereinigen, und zwar nehmen je ein Molekül Ölsäure oder ihrer Homologen sowie Ricinusölsäure 2 Atome, die Leinölsäure 4 Atome, die Linolensäuren 6 Atome Chlor, Brom oder Jod auf.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1890. 846.
[2]) Chem.-Ztg. 1893. 637.
[3]) D. Holde, Die Untersuchung der Schmiermittel, Berlin 1897.
[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1897. 503.
[5]) Analyst 1899. 310.

Versuche, die Menge Brom zu bestimmen, die ein Fett aufzunehmen vermag, sind zuerst von Cailletet (1857), dann von Allen,[1]) ferner von Mills im Vereine mit Snodgraß[2]) und mit Akitt[3]) angestellt worden. Ferner haben sich Levallois,[4]) Halphen,[5]) Schlagdenhauffen und Braun,[6]) Parker C. Mc Jlhiney[7]) und Hehner[8]) mit dieser Methode beschäftigt.

Mills löst 0·1 g des getrockneten Fettes in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und läßt eine titrierte Lösung von Brom (enthaltend ca. 0·007 g Brom pro Kubikcentimeter) in Tetrachlorkohlenstoff im Überschusse, d. h. bis zur bleibenden Färbung, hinzufließen. Nach 15 Minuten wird der Überschuß des Broms mit einer Lösung von β-Naphtol in der gleichen Flüssigkeit zurücktitriert, wobei sich Monobromnaphtol bildet. Die aufgenommene Brommenge wird auf Prozente berechnet. Feuchtigkeit ist bei dem Verfahren peinlich auszuschließen, da bei Gegenwart derselben die Bromaufnahme eine höhere ist.

Von einer Beschreibung der Verfahren von Levallois und Halphen, welche mit wäßrigen Bromlösungen arbeiten, kann hier abgesehen werden, da sie keine verläßlichen Resultate liefern.

Schlagdenhauffen und Braun lösen ca. 2·5 g Öl in 50 ccm Chloroform, nehmen davon 10 ccm und versetzen partienweise so lange mit einer Auflösung von ca. 1 g Brom in 100 ccm Chloroform, bis der Überschuß des Broms beim Umschütteln nicht mehr verschwindet und die Flüssigkeit gelb gefärbt ist. Nun versetzt man mit 10 ccm einer verdünnten Jodkaliumlösung und mit Stärkekleister und titriert mit Hyposulfit.

Parker C. Mc Jlhiney[9]) bestimmt einerseits das addierte, andrerseits das gesamte, absorbierte Brom:

Unter Ausschluß von Wasser und Alkohol werden in einer Stöpselflasche von 500 ccm Inhalt 0·25—1·0 g Substanz in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 20 ccm einer $\frac{n}{3}$-Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach zwei Minuten wird über den Hals der Stöpselflasche ein $1^1/_2$ Zoll langes, schlauchartiges

[1]) Journ. of the Soc. of Chem. Industrie 1884. 65.
[2]) ibid. 1883. 435.
[3]) ibid. 1884. 366.
[4]) J. Pharm. Chim. 1887. I. 333.
[5]) J. Pharm. Chim. 1889. 20. 247.
[6]) Mon. Scient. 1891. 581.
[7]) Journ. Americ. Chem. Soc. 1894. 16. 261.
[8]) Chem.-Ztg. 1895. XIX. 264; Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 300.
[9]) Journ. Americ. Chem. Soc. 1899. No. 12.

Gummistück gezogen, so daß es mit dem Stopfen einen Behälter bildet, in welchen 10 %ige Jodkaliumlösung gebracht wird. Die Flasche wird nun gekühlt und durch vorsichtiges Lüften des Stöpsels ca. 20—30 ccm Jodkaliumlösung einsaugen gelassen. Nach tüchtigem Durchschütteln titriert man bei Gegenwart von Stärke mit $\frac{n}{10}$-Natriumhyposulfitlösung. Auf diese Weise erfährt man die gesamte, aufgenommene Brommenge. Alsdann fügt man 5 ccm einer 2 %igen Kaliumjodatlösung zu, wodurch eine der vorhandenen Bromwasserstoffsäure äquivalente Jodmenge frei gemacht wird, welche gleichfalls mit Hyposulfit abtitriert wird. Die der Bromwasserstoffsäure entsprechende Brommenge auf Prozente des Fettes gerechnet, ist die Menge des substituierten Broms. Wird die doppelte Menge des substituierten Broms von der gesamten, aufgenommenen Brommenge subtrahiert, so ergibt sich in der Differenz die addierte Brommenge. Die zu dem Verfahren verwendete Kaliumjodatlösung muß entweder säurefrei sein, oder ein geringer Säuregehalt derselben muß berücksichtigt werden. Der Titer der $\frac{n}{3}$-Bromlösung wird gleichzeitig mit jedem Versuche oder jeder Versuchsreihe in einer blinden Probe ermittelt.

Die Reaktion des Broms auf Fette scheint momentan vor sich zu gehen, insofern es sich um die durch Addition aufgenommene Brommenge handelt. Die substituierte Brommenge wird jedoch von der Länge der Einwirkung des Broms auf die Fette beeinflußt.

Nach Hehner kann die Menge des absorbierten Broms gewichtsanalytisch auch folgendermaßen bestimmt werden:

In ein gewogenes Fläschchen werden 1—3 g Fett gebracht, und dasselbe in einigen Kubikcentimetern reinem Chloroform gelöst; dann wird tropfenweise Brom im Überschusse zugefügt, auf dem Wasserbade erwärmt und der Bromüberschuß durch nochmaliges Abdunsten mit etwas Chloroform vollständig verjagt. Zuletzt wird im Trockenschrank bei 52° C. bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Multipliziert man die erhaltenen Bromzahlen mit 1·587, so erhält man die entsprechenden Jodzahlen, welche von den v. Hüblschen Jodzahlen nur dann Abweichungen zeigen, wenn die untersuchten Öle sauerstoffreich sind (Ricinusöl, älteres Leinöl etc.). Lewkowitsch[1]) fand in einigen Fällen sehr bedeutende Differenzen zwischen den nach Hehner berechneten Jodzahlen und den v. Hüblschen.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1896. 859.

Die Methode v. Hübls,[1]) nach welcher die durch die Fette zum Verschwinden gebrachte Menge freien Jods gemessen wird, gibt weit konstantere und zuverlässigere Resultate als die beschriebenen Methoden zur Bestimmung der Bromzahl.

Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge auf Fette ein, in der Wärme ist es aber in seinen Wirkungen sehr ungleichmäßig und gibt keine glatten Reaktionen. Dagegen reagiert eine alkoholische Jodlösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den ungesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden quantitativ.

Zur Durchführung der v. Hüblschen Methode sind erforderlich:

1. Jodlösung: Es werden einerseits 25 g Jod, andrerseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm 95 %igen, fuselfreien Alkohols gelöst, letztere Lösung, wenn nötig, filtriert, und sodann beide Lösungen vereinigt. Die Flüssigkeit darf erst nach 24stündigem Stehen in Gebrauch genommen werden, da sich der Titer anfangs infolge Bildung von Jodwasserstoffsäure rasch ändert. Aber auch später nimmt die Stärke der Jodlösung allmählich etwas ab, so daß der Titer vor jeder neuen Versuchsreihe neu gestellt werden muß.

Nach der Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen für das Deutsche Reich sollen die beiden Lösungen getrennt aufbewahrt und mindestens 48 Stunden vor dem Gebrauche gemischt werden.

2. Natriumhyposulfitlösung. Sie enthält im Liter ca. 24 g des Salzes. Ihr Titer wird in folgender Weise auf Jod gestellt: Man wägt ein kleines Röhrchen samt einer aus einem etwas weiteren Röhrchen bestehenden, darübergeschobenen Glaskappe, nachdem man beide durch Erwärmen und Erkaltenlassen im Exsikkator getrocknet hat, bringt ca. 0·2 g durch Sublimation gereinigtes Jod in das innere Röhrchen und erhitzt auf dem Sandbade, bis das Jod schmilzt. Dann schiebt man das äußere Röhrchen darüber, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Nun hebt man die Kappe ab und bringt beide Röhrchen in eine Stöpselflasche, welche 1 g Jodkalium in 100 ccm Wasser gelöst enthält. Sobald sich das Jod gelöst hat, läßt man so viel von der Hyposulfitlösung, deren Titer man bestimmen will, aus einer Bürette zufließen, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, setzt etwas Jodzinkstärkelösung hinzu und läßt unter jeweiligem, kräftigem Umschütteln noch so viel Hyposulfitlösung

---

[1]) Dinglers polyt. Journal 253. 281.

vorsichtig zufließen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Flüssigkeit eben zum Verschwinden bringt.

Eine andere sehr bequeme Methode zur Titerstellung des Hyposulfits ist die Volhardsche:

Man löst eine beliebige Menge genau gewogenen reinen Kaliumbichromates, im vorliegenden Falle zweckmäßig 3·8707 g, zu 1 l Lösung auf und läßt davon 20 ccm in eine Stöpselflasche fließen, in welche man vorher 15 ccm 10 % iger Jodkaliumlösung (aus jodatfreiem Jodkalium hergestellt) und 5 ccm Salzsäure gebracht hat. Jeder Kubikcentimeter der Bichromatlösung von der oben angegebenen Verdünnung macht genau 0·01 g Jod frei, so daß 20 ccm 0·2 g Jod ausscheiden, welche dann wie oben titriert werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß man die umständliche Reindarstellung und das jedesmalige Trocknen und Wägen des Jods erspart, indem sich die Bichromatlösung beliebig lange unverändert aufbewahren läßt und so stets zur Kontrolle des Titers der Hyposulfitlösung vorrätig ist.

3. Chloroform. Das zum Auflösen der Fette verwendete Chloroform wird in der Weise auf seine Reinheit geprüft, daß man etwa 10 ccm desselben mit 10 ccm Jodlösung versetzt und nach 2—3 Stunden die Jodmenge sowohl in dieser Mischung als in 10 ccm der Vorratslösung maßanalytisch bestimmt. Erhält man übereinstimmende Zahlen, so ist das Chloroform brauchbar.[1])

4. Jodkaliumlösung. Sie enthält 1 Teil Jodkalium in 10 Theilen Wasser.

5. Stärkelösung. An Stelle dieser kann frisch bereiteter, dünner Stärkekleister verwendet werden, welcher keine größeren Klümpchen verkleisterter Stärke enthalten darf. Zweckmäßiger ist es, sich eine sehr haltbare Jodzinkstärkelösung nach der folgenden Vorschrift herzustellen:

5 g Stärkemehl werden mit 20 g Chlorzink und mit 100 g destillierten Wassers unter Ergänzung des verdampfenden Wassers mehrere Stunden, oder überhaupt so lange gekocht, bis die Häutchen des Amylums fast völlig gelöst sind, dann werden 2 g trockenes Jodzink zugesetzt, auf 1 l verdünnt und filtriert. Die Filtration geht langsam von statten, man erhält jedoch eine klare Flüssigkeit, die nach mehreren Monaten wohl einige Flocken absetzt, aber — in wohlverschlossener Flasche im Dunkeln aufbewahrt — farblos bleibt. Außerdem kann auch wasserlösliche Stärke, in destilliertem Wasser gelöst, verwendet werden.

---

[1]) Statt des Chloroforms darf nicht Äther verwendet werden, da derselbe häufig Wasserstoffsuperoxyd enthält und Jod ausscheidet (s. Brunner, Chem.-Ztg. Rep. 1889. 46).

Die Bestimmung der Jodzahl erfolgt nach folgender Vorschrift:[1]) Man bringt von trocknenden Ölen oder Tranen mit hoher Jodzahl 0·1—0·12, von nicht trocknenden 0·2—0·3,[2]) von festen Fetten ca. 0·5 g, von Kokosöl und Palmkernöl 1 g in eine 5—800 ccm fassende, trockene, mit gut eingeriebenem Glasstopfen versehene Flasche, löst in ca. 15 ccm Chloroform und läßt mittels der in die Vorratsflasche eingesetzten Pipette 25 ccm Jodlösung zufließen, wobei man die Pipette bei jedem Versuche in genau gleicher Weise entleert, d. h. stets dieselbe Tropfenzahl nachfließen läßt. Zieht man es vor, größere, z. B. die doppelten Fettmengen abzuwägen, so läßt man 50 ccm Jodlösung zufließen. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Cloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muß man noch 25 ccm der Jodlösung zufließen lassen. Die Flüssigkeit muß nach 2 Stunden jedenfalls noch stark braun gefärbt erscheinen. Nach dieser Zeit ist die Reaktion vollendet, doch läßt man vorsichtshalber noch 4 Stunden stehen, versetzt mit 20 ccm Jodkaliumlösung (1:10), schwenkt um und fügt 150 ccm Wasser hinzu. Scheidet sich dabei ein roter Niederschlag von Quecksilberjodid aus, so war die zugesetzte Jodkaliummenge ungenügend. Doch kann man diesen Fehler durch nachträglichen Zusatz von Jodkalium korrigieren. Man läßt nun unter oftmaligem Umschwenken so lange Hyposulfitlösung zufließen, bis die wäßrige Flüssigkeit und die Chloroformschichte nur mehr schwach gefärbt erscheinen. Nun wird etwas Stärkekleister oder Jodzinkstärkelösung zugesetzt und zu Ende titriert. Unmittelbar vor oder nach der Operation wird in einer blinden Probe der Titer von 25 ccm der Jodlösung in der eben angegebenen Weise mit der Hyposulfitlösung bestimmt. Bei einer größeren Anzahl auszuführender Jodzahlbestimmungen, deren Titration möglicherweise vielleicht einige Stunden Zeit beansprucht, empfiehlt es sich, mindestens zwei Titerbestimmungen vorzunehmen, und zwar die eine vor Beginn des eigentlichen Zurücktitrierens der einzelnen Proben mit den Fetten, die zweite am Ende dieser Titrationen. Hierdurch erfährt man, ob innerhalb des Zeitverlaufes des ganzen Titrierens ein Zurückgehen des Titers stattgefunden hat und eventuell in welchem

[1]) J. F. Wolfbauer, Österr.-ung. Zeitschr. f. Zuckerindustrie und Landwirtschaft u. F. Ulzer, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Industrie 1897.

[2]) Bei schwach trocknenden Ölen ist eine Substanzmenge einzuwägen, welche zwischen der für trocknende und der für nicht trocknende Öle angegebenen Menge liegt, und stets zu beachten, daß die rücktitrierte Jodmenge mindestens gleich der aufgenommenen ist.

Grade. Diese Abnahme des Titers kann bei der Berechnung der Resultate mit berücksichtigt werden. Die Jodlösung soll nur so lange benutzt werden, als 25 ccm derselben noch mindestens 35 ccm der $\frac{n}{10}$-Hyposulfitlösung beanspruchen. Es empfiehlt sich ferner noch, die Versuche bis zum Zurücktitrieren vor Licht geschützt stehen zu lassen. Die absorbierte Jodmenge wird in Prozenten der angewendeten Fettmenge angegeben und als Jodzahl bezeichnet.

Die Zahlen sind ganz konstant, wenn die Jodlösung im genügenden Überschusse vorhanden war, der Überschuß soll nach Ulzer bei sechsstündiger Einwirkung mindestens 50 % der angewandten Jodmenge betragen. Fahrion[1]) benutzt einen Jodüberschuß von 100 %, bezogen auf die absorbierte Jodmenge (d. i. gleichfalls 50 % der angewandten Jodmenge) bei nur zweistündiger Einwirkungsdauer, und Holde[2]) empfiehlt bei der gleichen Dauer der Einwirkung die Verwendung eines Jodüberschusses von 75 % Jod.

Das Resultat ist unabhängig von einem Überschusse von Quecksilberchlorid, es muß jedoch mindestens auf 2 Atome Jod ein Molekül Quecksilberchlorid vorhanden sein. Was die Zeitdauer der Einwirkung anbelangt, so ist zu bemerken, daß bei hinreichendem Jodüberschuß nach zweistündiger und sechsstündiger Einwirkung gleiche Resultate erhalten werden. Allzulange Einwirkung der Jodlösung ist nicht ohne Einfluß auf die Jodzahl. Es empfiehlt sich darum, die sechsstündige Einwirkungsdauer möglichst einzuhalten. Schweitzer und Lungwitz haben vorgeschlagen, um die Einwirkungsdauer abzukürzen, die Flüssigkeit 25 Minuten lang in der verschlossenen Flasche einer Temperatur von 45° C. auszusetzen, welcher Vorgang jedoch nicht empfohlen werden kann. K. Farnsteiner[3]) hat versucht, das Chloroform bei der v. Hüblschen Jodzahlbestimmung durch Benzol zu ersetzen; käufliches, gewöhnliches Benzol soll etwas Jod aufnehmen, während reines, thiophenfreies Benzol ganz indifferent gegen die Jodlösung sein soll. Es liegt jedenfalls auch kein Grund vor, von der Lösung der Fette in Chloroform, welche sich sehr gut bewährt hat, abzugehen.

Von weiteren Vorschlägen zur Abänderung des v. Hüblschen Verfahrens, welche sich bisher nicht einbürgern konnten, seien noch die folgenden erwähnt:

---

[1]) Chem.-Ztg. 1892. XVI. 862 u. 1472.

[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1896. 29.

[3]) Zeitschr. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. 729.

Saytzeff benutzt anstatt des Quecksilberchlorids Quecksilberbromid. Welmans[1]) empfiehlt die Verwendung einer Mischung von Essigäther oder Äthyläther mit dem gleichen Volumen Essigsäure als Lösungsmittel. Eine Lösung von Jod und Quecksilberchlorid (je 30 g) in 500 g Eisessig, welche mit Essigäther zu 1 l aufgefüllt wurden, zeigte nach Welmans[2]) nach $^3/_4$ Jahren einen Jodverlust von 10 %, eine Äthereisessiglösung einen solchen von 12·8 % und die später zu beschreibende Wallersche Lösung einen solchen von 22·0 %. Fahrion[3]) schlägt eine getrennte Aufbewahrung der alkoholischen Jodlösung und der alkoholischen Quecksilberchloridlösung und die Anwendung von Methylalkohol anstatt des Äthylalkoholes vor. Die Abnahme des Titers der Jodlösung ist nach Fahrion[4]) eine langsamere bei getrennter Aufbewahrung der beiden Flüssigkeiten. Nach A. H. Gill und W. O. Adams[5]) soll zur Herstellung der Jodlösung anstatt Quecksilberchlorid Quecksilberjodid und an Stelle des Äthylalkohols Methylalkohol Verwendung finden (30 g Quecksilberjodid und 25 g sublimiertes Jod auf 1 l Methylalkohol). M. Kitt[6]) stellt eine haltbare, alkoholische Jodquecksilberchloridlösung in der Weise her, daß er die v. Hüblsche Lösung am Rückflußkühler kocht. Nach fünfstündigem Kochen bleibt der Titer konstant, er nimmt jedoch durch das Kochen um 63·85 % (!) ab.

Waller[7]) hat die Beobachtung gemacht, daß die v. Hüblsche Jodlösung viel haltbarer ist, wenn zur Herstellung derselben möglichst wasserfreier Alkohol verwendet wird. Er empfiehlt ferner, den möglichst hochprozentigen Alkohol, welcher zur Herstellung der Jodlösung benutzt wird, mit Chlorwasserstoffgas zu sättigen. Eine solche Jodlösung erleidet nur verhältnismäßig geringe Veränderungen in ihrer Stärke. Anstatt die v. Hüblsche Jodquecksilberchloridlösung mit Chlorwasserstoffgas zu sättigen, kann der Lösung auch konzentrierte Salzsäure zugesetzt werden. Hierzu werden einerseits 25 g Jod in 250 ccm starken Alkohols, andrerseits 25 g Quecksilberchlorid in 200 ccm desselben Alkohols gelöst, zu letzterer Lösung 25 g einer Salzsäure vom spez. Gew. 1·19 zugefügt, beide Lösungen vermischt und mit Alkohol auf 500 ccm aufgefüllt. Diese Lösung ist doppelt so stark als die v. Hüblsche,

---

[1]) Pharm. Ztg. 1893. 38. 222 nach Chem.-Ztg. Rep. 1893. 111.
[2]) Zeitschr. f. öff. Chem. 1900. 6. 88.
[3]) Chem.-Ztg. 1892. XVI. 862 u. 1472 u. Chem.-Ztg. 1893. 1100.
[4]) Chem.-Ztg. 1891. XV. 1791.
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22. 12.
[6]) Chem.-Ztg. 1901. 540.
[7]) Chem.-Ztg. 1895. XIX. 1786.

es wird dementsprechend auch die abzuwägende Menge der einzelnen Fette zweckmäßig in diesem Verhältnisse erhöht werden. Die Verwendung der Wallerschen Jodlösung hat ihrer Haltbarkeit wegen vielfach Anklang gefunden. K. Dieterich,[1]) R. Pelgry,[2]) Henriques[3]) u. a. treten für dieselbe ein. Die mit Hilfe der Wallerschen Lösung erhaltenen Resultate wurden mitunter ein wenig höher, zumeist jedoch, insbesondere bei trocknenden Ölen und viel Jod addierenden Tranen, etwas niedriger als mit der v. Hüblschen Lösung gefunden. Größere Abweichungen von der v. Hüblschen Jodzahl, welche mitunter gefunden wurden, hatten, wie sowohl der Verfasser als auch Henriques in einigen Fällen konstatieren konnten, ihre Ursache darin, daß das Fett in der Alkoholchloroformmischung nicht völlig gelöst war. Wichtig ist es bei Parallelversuchen mit der v. Hüblschen Lösung insbesondere, auf den richtigen, gleichen Jodüberschuß und die gleiche Einwirkungsdauer zu achten, die Flaschen bis zur Titration im Dunkeln stehen zu lassen und die nach der Titration wieder eintretende, von der Zersetzung der Jodwasserstoffsäure herrührende Bläuung der einmal abtitrierten Lösung nicht mehr zu berücksichtigen.

Bevor die übrigen Vorschläge zur Ermittlung der Jodzahl beschrieben werden, seien die Arbeiten besprochen, welche sich mit der Aufklärung der bei dem v. Hüblschen Verfahren vor sich gehenden Reaktionen beschäftigen. v. Hübl nahm die Entstehung von Chlorjodadditionsprodukten an, während es Liebermann[4]) für möglich hielt, daß Chlor allein aufgenommen wird.

Nach Schweitzer und Lungwitz[5]) tritt bei der Bestimmung der Jodzahl immer neben der Jodaddition auch eine Substitution ein. Schweitzer und Lungwitz bedienen sich zur Bestimmung der zur Substitution verbrauchten Jodmenge einer Lösung von 100 g Jodkalium und 25·8 g Kaliumjodat in einem Liter Wasser. Der Lösung wird erst, falls sie alkalische Reaktion zeigen sollte, eine kleine Menge Salzsäure und dann so viel Natriumhyposulfit zugefügt, daß das ausgeschiedene Jod zum Verschwinden gebracht wird. Mit Mineralsäuren reagiert eine solche Lösung nach der Gleichung:



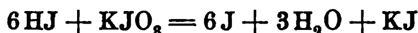
$$5\,KJ + KJO_3 + 6\,HCl = 6\,J + 6\,KCl + 3\,H_2O,$$

---

1) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1897. 94.
2) ibid. 1897. 78.
3) Nach privater Mitteilung.
4) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 24. 4117.
5) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 245.

es wird sohin die der Säuremenge entsprechende Jodmenge abgeschieden.

Mit Hilfe dieser Lösung wird vorerst die in der Hüblschen Lösung vorhandene, freie Säure in der Weise ermittelt, daß in dieser Lösung mit Hilfe von Natriumhyposulfit das Jod abtitriert, alsdann 5 ccm der Jodidjodatlösung zugefügt, und das ausgeschiedene Jod durch neuerliche Titration mit Natriumhyposulfitlösung bestimmt wird. In der gleichen Weise wird hierauf die Bestimmung der freien Säure nach erfolgter Jodaufnahme vorgenommen und derart entsprechend der Gleichung:



$$6\,HJ + KJO_3 = 6\,J + 3\,H_2O + KJ$$

die Menge des substituierten Jodes berechnet. Die gefundene Menge des addierten Jodes in Prozenten des Fettes ausgedrückt, wird von Schweitzer und Lungwitz als die „genaue" Jodzahl bezeichnet. Diese „genauen" Jodzahlen fielen nun beim Arbeiten in äthylalkoholischer Lösung beträchtlich höher aus als in methylalkoholischer Lösung, während die Gesamtjodaufnahmen ziemlich gleich gefunden wurden, ein Umstand, welcher es nicht rätlich erscheinen läßt, von dem Verfahren der Bestimmung des gesamten, aufgenommenen Jodes abzugehen.

Waller[1]) kommt auf Grund einer auf eine Anzahl von Versuchen basierten Betrachtung zu einer „wirklichen" Jodzahl. Er nimmt an, daß die v. Hüblsche Jodzahl eigentlich nicht allein aufgenommenes Jod und Chlor, sondern auch aufgenommenen Sauerstoff anzeigt. Der letztere soll durch die Einwirkung von Chlor, welches aus Quecksilberchlorid und Jod entstehen soll, auf das Wasser des Alkohols neben freier Salzsäure gebildet werden. Die Berechnung der „wirklichen" Jodzahl erfolgt nun in der Weise, daß die der Salzsäure entsprechende Jodmenge von der gesamten, aufgenommenen Jodmenge subtrahiert wird. Die „wirkliche" Jodzahl einer Ölsäure mit der v. Hüblschen Zahl 93 gibt Waller mit 84 an, während Schweitzer und Lungwitz die Jodzahl für chemisch reine Ölsäure über 93 liegend fanden. Auch Wallers „wirkliche" Jodzahl besitzt bis heute keine praktische Bedeutung.

Die Verwendung von alkoholischer Jodmonochloridlösung (16·25 g per Liter) zur Jodzahlbestimmung wurde erst von J. Ephraim[2]) vorgeschlagen. Nach ihm ist das in der v. Hüblschen Jodlösung durch Einwirkung von Jod auf Quecksilberchlorid unter gleichzeitiger Bildung einer Chlorjodverbindung (HgClJ) entstehende Jodmonochlorid der wirksame Bestandteil dieser Lösung

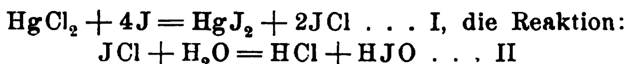
[1]) Chem.-Ztg. 1895. 1787. 1831.

[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 254.

und bietet die direkte Benutzung einer Lösung von Chlorjod vor der nach v. Hübl hergestellten Lösung einige Vorteile, wie z. B. denjenigen der leichteren Herstellbarkeit, der sofortigen Verwendbarkeit nach der Bereitung und der beliebigen Abänderung der Konzentration der Lösung, da Chlorjod in jedem Verhältnisse mit Alkohol mischbar ist, und denjenigen der Billigkeit. Die von Ephraim veröffentlichten, mit Hilfe von Chlorjod bestimmten Jodzahlen zeigen mit den mit v. Hüblscher Lösung ermittelten Zahlen gute Übereinstimmung. Die geringe Haltbarkeit teilt die Jodmonochloridlösung Ephraims mit der v. Hüblschen Jodlösung; aus diesem Grunde und in Berücksichtigung der Tatsache, daß das Jodmonochlorid des Handels selten rein ist, wird es sich nicht empfehlen, die Ephraimsche Chlorjodlösung an Stelle der v. Hüblschen zu verwenden.

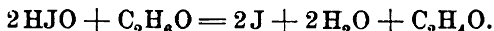
Eine Chlorjodlösung in Eisessig wird von J. J. A. Wijs[1]) zur Jodzahlbestimmung empfohlen. Zur Herstellung der Lösung wurden erst 13 g Jod in 1 l Eisessig gelöst und dann so lange Chlor eingeleitet, bis sich der Titer der Lösung verdoppelt hat. Die gleiche Lösung wird auch erhalten, wenn käufliches Jodtrichlorid nebst der fehlenden Jodmenge (2 Atome Jod) in Eisessig gelöst werden.

Wijs, dessen verdienstvolle Arbeiten sehr wertvoll zur Erklärung des v. Hüblschen Prozesses sind, kommt zu dem Schlusse, daß nach der Reaktion:



$$HgCl_2 + 4J = HgJ_2 + 2JCl \quad . \; . \; . \; I, \text{ die Reaktion:}$$
$$JCl + H_2O = HCl + HJO \quad . \; . \; . \; II$$

in der v. Hüblschen Lösung vor sich geht. Die Wirksamkeit der Salzsäure in der Wallerschen Lösung sieht Wijs darin, daß diese Säure die Zersetzung des Chlorjodes nach der Gleichung II fast gänzlich aufhebt. Das Abnehmen des Titers der v. Hüblschen Lösung erklärt Wijs durch die Einwirkung der unterjodigen Säure auf Alkohol nach der Gleichung:



$$2HJO + C_2H_6O = 2J + 2H_2O + C_2H_4O.$$

Betreffs der Bildung der freien Säure beim Jodaufnahmsprozeß, welche von Schweitzer und Lungwitz für Jodwasserstoffsäure gehalten wird, die durch die Jodsubstitution entsteht, und von Waller als Chlorwasserstoffsäure bezeichnet wird, welche durch Einwirkung von nascierendem Chlor auf das Wasser des Alkohols entsteht, versucht Wijs zu beweisen, daß dieselbe da-

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Ch. 1898. 291; Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1898. 750; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1898. 277; Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 137 u. 1899. 5.

durch entsteht, daß aus den gebildeten Chlorjodadditionsprodukten der Fette unter Wiederherstellung der Doppelbindung sehr leicht Chlorwasserstoff abgespalten wird. Zu dieser Ansicht gelangte Wijs, weil

1. sich umsoweniger Säure bildet, je saurer die Lösung ist, eine Tatsache, die sich kaum erklären ließe, wenn eine Substitution vor sich ginge,

2. die gebildete Säuremenge bei einem Fette annähernd proportional der aufgenommenen Chlorjodmenge, aber unabhängig von dem vorhandenen Halogenüberschuß ist,

3. bei verschiedenen Fetten das Verhältnis zwischen der aufgenommenen Halogenmenge und der abgespaltenen Säuremenge ein annähernd konstantes ist und

4. die Menge der gebildeten Säure umsomehr steigt, je aufnahmsfähiger die Flüssigkeit, in welcher die Reaktion vor sich geht, für Salzsäure ist. (Ein Zusatz von Wasser zur v. Hüblschen Lösung ließ nämlich das Verhältnis der gebildeten Säuremenge zur aufgenommenen Halogenmenge steigen, ein Zusatz von Chloroform ließ es fallen.)

Der Einfluß, welchen die Einwirkungsdauer auf die Jodaufnahme von Erdnußöl und Leinöl aus einer 16 Stunden alten v. Hüblschen Lösung, welche mit der Hälfte ihres Volumens Chloroform gemischt war, ausübt, ergibt sich aus der folgenden Tabelle (I). Bemerkt sei noch, daß einerseits 1·0495 g Erdnußöl, andererseits 0·4106 g Leinöl in je 225 ccm der obengenannten Lösung gelöst wurden, und daß die Einwirkung bei einer Temperatur von 20°—21° C. erfolgte.

Tabelle I.

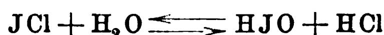
Zeit nach der Ölzugabe	ccm $\frac{n}{10}$-Hyposulfitlösung beim blinden Versuch	Erdnußöl		Leinöl	
		ccm $\frac{n}{10}$-Hyposulfitlösung verbraucht bei der Mischung mit Öl	Geschwindigkeit, ausgedrückt in ccm Hyposulfitlösung pro Stunde	ccm $\frac{n}{10}$-Hyposulfitlösung verbraucht bei der Mischung mit Öl	Geschwindigkeit, ausgedrückt in ccm Hyposulfitlösung pro Stunde
0 Minuten	31·59	—		—	
1 „	—	24·04	453·0	26·66	295·8
15 „	—	23·69	1·50	26·03	2·70
2 Stunden	—	23·64	0·029	25·36	0·38
7 „	31·33	23·53	0·022	25·22	0·028
24 „	30·87	23·35	0·0106	25·02	0·0118
48 „	30·31	23·08	0·0112	24·64	0·0157
72 „	29·78	22·78	0·0125	24·24	0·0167

Wie aus der vorstehenden Tabelle zu ersehen ist, ist die Geschwindigkeit der Abnahme an titrierbarem Jod (Jod + Chlorjod + unterjodige Säure) im ersten Moment sehr groß, während sich später wieder eine langsame, regelmäßige Zunahme zeigt. Die Jodzahlen nach 2-, 7- und 24stündiger Einwirkung sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Zeit der Einwirkung	Erdnußöl Blinder Versuch		Leinöl Blinder Versuch	
	vor Anfang	nach Ablauf	vor Anfang	nach Ablauf
2 Stunden	87·02	—	173·74	—
7 „	88·23	85·38	177·65	170·39
24 „	90·21	82·32	181·89	163·16

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß außer der Einwirkungsdauer noch von großem Einfluß ist, ob der blinde Versuch vor oder nach Ablauf des Jodaufnahmsprozesses ausgeführt wurde. Der Titerrückgang, dessen Ursache, wie schon früher erwähnt, in der Oxydation des Alkohols durch die unterjodige Säure zu suchen ist, hängt in erster Linie von der Konzentration dieser Säure ab, welche sich einerseits durch die Anlagerung an das Fett verringert, andererseits aber durch neu gebildete Säure ersetzt wird, indem sich das Gleichgewicht



$$JCl + H_2O \rightleftharpoons HJO + HCl$$

herstellt. Noch mehr jedoch wird sie herabgedrückt durch die Säureabspaltung aus dem Additionsprodukte. Bei einer frischen Lösung ist die Salzsäureabspaltung groß gegenüber dem ursprünglichen Säuregehalte der Lösung, es wird also die Konzentration der unterjodigen Säure auf einen Bruchteil ihres ursprünglichen Wertes herabgedrückt. Bedenkt man nun, daß die Addition und Säureabspaltung zumeist im ersten Moment der Einwirkung stattfindet, so ist es sicher, daß man der Wahrheit näher kommt, wenn man den blinden Versuch vor Beginn des Jodaufnahmsprozesses der Berechnung zu Grunde legt. Das Treffen der Wahl betreffs der Einwirkungszeit ist immer willkürlich. Am besten wird die Einwirkung dann beendet, wenn die Aufnahmsgeschwindigkeit die kleinste ist, d. i. nach 7 Stunden. Nach dieser Betrachtung wird auch Holdes Mitteilung, daß manchmal bei

längerer Einwirkung kleinere Jodzahlen erhalten werden, erklärlich, denn wenn auch nach längerer Zeit mehr Jod aufgenommen sein muß, so ist doch immer der Berechnung die gleichzeitige Titration des blinden Versuches zu Grunde gelegt, bei welchem die Zersetzung der Lösung eine bedeutend stärkere ist, als bei dem andern Versuche.

Wenn man mit Wallerscher Lösung arbeitet, so ist zu bedenken, daß bei der stark sauren Lösung eine Säureabspaltung aus dem Additionsprodukte nicht oder nur in verschwindend geringer Menge stattfindet. Aus diesem Grunde verändert sich auch die Konzentration der unterjodigen Säure nur äußerst wenig; daher hält es Wijs in diesem Falle für richtiger, den Wert des blinden Versuches erst nach Ablauf des andern Versuches zu bestimmen. Die Differenz ist übrigens hier eine sehr geringe. Mit Wallerscher Lösung erhielt Wijs meist ein wenig niedrigere Zahlen als mit v. Hüblscher.

Zur Ausführung der analogen Versuche mit Chlorjodlösung wurde nach dem Vorschlage von Henriques Jodtrichlorid und Jod in Eisessig (99 %ig) in der früher vorgeschriebenen Menge gelöst. Eine Lösung vom Titer 50·65 ccm $\frac{n}{10}$-Hyposulfitlösung für 25 ccm der Jodchloridlösung war nach drei Monaten nur wenig verändert — sie benötigte 50·22 ccm Hyposulfitlösung. Der zur Herstellung der Lösung verwendete Eisessig wurde mit Kaliumbichromat und etwas Schwefelsäure geprüft; er durfte keine Grünfärbung geben. Das Chloroform wurde durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzt, weil Chloroform gewöhnlich eine kleine Menge Alkohol enthält, welcher auf die in der Lösung gebildete, unterjodige Säure reduzierend wirkt. Zu den Versuchen wurden einerseits 0·964 g Erdnußöl in 175 ccm einer Mischung von 7 Volumteilen der Chlorjodlösung mit 3 Volumteilen Chlorkohlenstoff gebracht (es kamen sohin auf 25 ccm 0·1369 g des Öles), andererseits wurden 0·5198 g Leinöl für 175 ccm der gleichen Mischung abgewogen (so daß 0·07403 g auf 25 ccm kamen). Die Temperatur der Einwirkung war wieder 20°—21° C. Das Ende der Reaktion konnte, wie aus der folgenden Tabelle III ersichtlich ist, bei Erdnußöl nach 15 Minuten, bei Leinöl nach einer Stunde angenommen werden.

Tabelle III.

Zeit nach der Ölzugabe	Erdnußöl			Leinöl		
	ccm $\frac{n}{10}$-Hyposulfitlösung beim blinden Versuch	ccm $\frac{n}{10}$-Hyposulfitlösung bei der Mischung mit Öl	Geschwindigkeit in ccm Hyposulfitlösung pro Stunde	ccm $\frac{n}{10}$-Hyposulfitlösung beim blinden Versuch	ccm $\frac{n}{10}$-Hyposulfitlösung bei der Mischung mit Öl	Geschwindigkeit in ccm $\frac{n}{10}$-Hyposulfitlösung pro Stunde
0 Minuten	36·25 ccm	—		37·84 ccm	—	
1 „	—	26·88	562·2	—	27·69	612·6
5 „	—	26·81	1·05	—	27·54	2·25
15 „	—	26·77	0·24	—	27·52	0·12
1 Stunde	—	26·77	0·00	—	27·50	0·02
2 Stunden	—	26·77	0·00	—	27·50	0·00
6 „	36·25 ccm	26·75	0·005	37·84 ccm	27·47	0·01

Die Jodzahl wurde daher bei diesen Versuchen zu 87·93 für das Erdnußöl und zu 177·37 für das Leinöl gefunden.

Die folgende Tabelle (IV) gibt die nach einer Minute absorbierte Jodmenge, berechnet auf Prozente der Jodzahl bei den 3 Methoden:

Tabelle IV.

Verwendete Lösung	Erdnußöl		Leinöl	
	Absorbierte Jodmenge nach 1 Minute	Diese Jodmenge in Prozenten der wirkl. Jodzahl	Absorbierte Jodmenge nach 1 Minute	Diese Jodmenge in Prozenten der wirkl. Jodzahl
Jodchlorid in Eisessig	86·91	98·9	174·07	98·1
v. Hüblsche Lösung nach 16 Stunden . .	82·54	93·9	152·46	85·9
v. Hüblsche Lösung nach 5 Tagen . . .	—	—	128·90	72·1
Wallersche Lösung . .	73·52	83·6	102·64	57·8

Aus dieser Tabelle ist der große Einfluß der verschiedenen Konzentration der unterjodigen Säure bei den drei verschiedenen Lösungen und der große Unterschied zwischen den beiden Ölen ersichtlich. Die Halogenaddition geht beim Leinöl langsamer vor sich, der Einfluß einer geringeren Konzentration der unterjodigen Säure äußert sich jedoch stärker.

Nach den verschiedenen Methoden und Vorschriften fand Wijs die folgenden Vergleichswerte für Jodzahlen:

Tabelle V.

Verwendete Lösung	Erdnußöl			Leinöl		
	Minimum	Maximum	Wahrscheinlichkeitszahl	Minimum	Maximum	Wahrscheinlichkeitszahl
v. Hüblsche Lösung, 16 Stunden alt . . .	82·32	90·21	88·23	163·16	181·89	177·65
v. Hüblsche Lösung, 5 Tage alt	—	—	—	163·82	177·60	177·60
Wallersche Lösung . .	86·85	86·98	86·85	170·11	171·45	170·37
Jodchlorid-Eisessig . .	—	—	87·93	—	—	177·37

Die mit der Wallerschen Lösung erhaltenen Werte variieren, wie sich in der Tabelle zeigt, nur sehr wenig, sie fallen aber besonders bei stark Jod addierenden Fetten auch nach Wijs um einige Einheiten niedriger aus.

Die bedeutenden Differenzen in den Maximalzahlen bei den beiden v. Hüblschen Lösungen zeigen, wie sehr bei dieser Lösung das Resultat durch das Alter der Lösung, resp. die Konzentration der unterjodigen Säure beeinflußt werden. Noch auffallender ergibt sich dieser Einfluß aus der Tabelle VI. Es sollten aus dem erwähnten Grunde eigentlich nur stets gleich alte v. Hüblsche Lösungen verwendet werden, was nur möglich ist, wenn man, wie dies auch früher erwähnt wurde, die Jodlösung und Quecksilberchloridlösung getrennt aufbewahrt.

Tabelle VI.

Alter der v. Hüblschen Lösung in Tagen	Titer der Lösung in ccm Hyposulfitlösung für 25 ccm	Erdnußöl		Leinöl	
		Überschuß in Prozenten der angewandten Jodmenge	Jodzahl	Überschuß in Prozenten der angewandten Jodmenge	Jodzahl
1	47·11	66	88·0	62·5	201·0
2	45·7	67·5	86·5	64	198·5
4	44·25	68	86·3	65	196·7
11	38·89	68·5	86·4	67	191
26	31·81	69·5	86·2	68	185·9

Mit Jodchlorideisessiglösung wurden von Wijs für die beiden Öle der Tabelle VI die Jodzahlen 88·02 und 201·8 gefunden. Für nicht trocknende Öle ist bei einem Jodüberschuß von 75 %

für die Wijssche Lösung die Einwirkungszeit 15 Minuten, für trocknende Öle eine Stunde.

Die folgende Tabelle gibt eine Anzahl von Wijsschen Jodzahlen von reinen, ungesättigten Fettsäuren:

Fettsäure	Schmelzpunkt ° C.	Säurezahl		Jodzahl	
		Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Erucasäure	32	165·7	165·2	75·15	74·9
Brassidinsäure	60	165·7	165·0	75·15	75·0
Elaïdinsäure	44	198·6	198·4	90·07	90·0
Ölsäure	—	198·6	184·3	90·07	87·6
Undecylensäure	—	304·3	292·9	136·6	133·1

Vergleichende Jodzahlbestimmungen nach v. Hübl und nach Wijs hat bei einer größeren Anzahl von Fetten H. Kreis[1]) ausgeführt. Die Resultate können, wenn man von dem Gänsefett absieht, bei welchem die Differenz 7·2 Einheiten beträgt, als befriedigende bezeichnet werden. A. Marshall[2]) und der Verfasser erhielten gleichfalls gute Resultate. M. Kitt erhielt bei einem Leinöle hingegen sehr differierende Zahlen. Das Wijssche Verfahren muß jedenfalls als sehr beachtenswert bezeichnet werden, es kann jedoch bei einer Methode von solcher Wichtigkeit heute noch nicht empfohlen werden, das v. Hüblsche Verfahren durch das Wijssche zu ersetzen. Ein Vorschlag C. Aschmanns,[3]) die Jodzahl mit einer wäßrigen Chlorjodlösung zu bestimmen, muß schon deshalb verworfen werden, weil eine Mischung dieser Lösung mit der Fettlösung im Chloroform nicht eintritt und ein Vorschlag J. Belliers,[4]) nach welchem eine Lösung von Jod und Brom in Eisessig empfohlen wird, sei nur der Vollständigkeit halber hier erwähnt. Einer Lösung von Jodmonobromid in Eisessig bedient sich übrigens auch Hanus[5]); das Verfahren von Hanus wurde von Jungclaußen[6]) überprüft und gut befunden.

Auf die Höhe der Jodzahl sind die verschiedensten Umstände von Einfluß. Lagern der Öle bewirkt z. B. infolge von Oxydation und Polymerisation ein Herabgehen der Jodzahl. Mit Luft oder Sauerstoff geblasene Öle oder „gekochte“ Öle besitzen infolge der

[1]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1901. 215.
[2]) Chem.-Ztg. 1900. 267.
[3]) Chem.-Ztg. 1898. 59 u. 71.
[4]) Annal. Chim. anal. appliqu. 1900. 5. 128; Chem.-Ztg. Rep. 1900. 147.
[5]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1901. 913.
[6]) Apoth.-Ztg. 1901. 798.

Oxydation respektive Polymerisation gleichfalls niedrigere Jodzahlen als die Originalöle. Extrahierte Öle zeigen oft niedrigere Jodzahlen als gepreßte Öle, weil sie mehr Triglyceride gesättigter Fettsäuren enthalten. Die Gegenwart von durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalloxyden beeinflußt die Jodzahl gleichfalls, ein Umstand, der bei Firnisuntersuchungen zu berücksichtigen sein wird.

Die Kenntnis der Jodzahl allein gestattet im allgemeinen noch nicht, den Prozentgehalt eines Fettes an Glyceriden der ungesättigten Fettsäuren anzugeben, es ist dies nur dann möglich, wenn das Fett nur ein einziges, derartiges Glycerid enthält (s. Kap. VII, B).

Morawski und Demski[1]) bestimmen die Jodzahlen der nach S. 87 dargestellten Fettsäuren und befreien die Methode dadurch von geringen Schwankungen, die ein kleinerer oder größerer Gehalt an freien Fettsäuren bewirken könnte. Andererseits verschwinden aber bei diesem Verfahren die Differenzen, welche von einem verschiedenen Gehalt der Fette an flüchtigen Fettsäuren herrühren, und können die Fettsäuren aus stark trocknenden Ölen sich bei den zur Abscheidung, Trocknung etc. notwendigen Operationen teilweise oxydieren, so daß die Jodzahlen der Fette und der daraus abgeschiedenen Fettsäuren einander nicht proportional sein müssen. Man kann die Jodlösung direkt auf die Fettsäuren einwirken lassen, vorhergehendes Auflösen in Chloroform ist unnötig.

Für die reinen, ungesättigten Fettsäuren berechnen sich folgende Jodzahlen:

Fettsäure	Formel	100 g der Säure addieren Jod:
Hypogäasäure	$C_{16}H_{30}O_2$	100·00 g
Ölsäure und Isoölsäure . . .	$C_{18}H_{34}O_2$	90·07 „
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	75·15 „
Ricinusölsäure	$C_{18}H_{34}O_3$	85·24 „
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	181·43 „
Linolensäuren	$C_{18}H_{30}O_2$	274·10 „

Gesättigte Fettsäuren werden von Jodlösung gar nicht oder höchstens nur unbedeutend alteriert.

---

[1]) Dinglers polyt. Journ. 258. 41.

B. Quantitative Bestimmung einzelner Bestandteile der Fette.

In allen Fällen, in welchen man Fette oder Bestandteile derselben in Fettgemischen, namentlich aber Fettsäuren, nicht durch Titration, sondern gewichtsanalytisch bestimmt, muß man darauf achten, daß Fette und Fettsäuren durch Trocknen nicht zu vollständig konstantem Gewichte gebracht werden können. Es können sich nämlich einerseits in den Fetten und Fettsäuren enthaltene Fettsäuren verflüchtigen, andererseits scheinen sich solche bei höherer Temperatur auch erst zu bilden, dann aber kann das Gewicht der Fettsubstanzen durch Sauerstoffaufnahme zunehmen. Das Trocknen soll deshalb bei möglichst niedriger, 110° C. nicht übersteigender Temperatur und nur bis zur annähernden Gewichtskonstanz, welche meist in wenigen Stunden erreicht ist, vorgenommen werden. Trocknende Fette und Fettsäuren werden bei genaueren Analysen wohl auch im Wasserstoff-, Kohlensäure- oder Leuchtgasstrom getrocknet, z. B. nach Sonnenschein (S. 78).

Aus den zahlreichen Angaben, welche die Literatur über die Gewichtsveränderung von Fettsäuren enthält, seien die von Tatlock[1]) gemachten hervorgehoben:

Erhitzungsdauer bei 90° C.	Fettsäuren aus: Olivenöl	Ricinusöl	Rüböl	Cottonöl	Leinöl	Stearinsäure
Trocken	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00
24 Stunden	99·22	99·18	100·50	99·26	101·25	100·08
48 „	98·88	98·51	100·30	99·04	101·23	100·06
72 „	—	97·85	99·89	—	—	99·72
96 „	98·18	—	—	98·12	100·42	—
120 „	—	96·82	99·46	97·87	100·19	98·22
360 „	95·45	—	—	—	—	—
720 „	92·62	—	—	—	—	—

Die quantitative Analyse von Fetten oder Fettgemischen, welche keine fremden Bestandteile wie Wachs, Harz, Mineralöle, Paraffin etc. enthalten, beschränkt sich meist auf die Bestimmung des Gehaltes an folgenden Bestandteilen:

1. Freie Fettsäuren, Neutralfett und mittleres Molekulargewicht der freien Fettsäuren.
2. Diglyceride.
3. Nichtflüchtige und flüchtige Fettsäuren.
4. Flüssige und feste Fettsäuren.

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 1890. 159.

5. Flüssige und feste Fettsäuren in den freien, unlöslichen Fettsäuren.

6. Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure in Mischungen, welche sonst keine anderen nichtflüchtigen Säuren enthalten.

7. Ungesättigte Fettsäuren.

8. Oxyfettsäuren.

9. Laktone.

10. Glycerin.

11. Fettalkohole.

1. Freie Fettsäuren, Neutralfett und mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren.

a) Gewichtsanalytische Bestimmung des Fettsäuregehaltes.

1. Man übergießt einige Gramme der Probe mit heißem Alkohol, setzt Phenolphtaleïn hinzu und neutralisiert die freie Säure genau mit verdünnter Lauge, welche man aus einer Bürette zufließen läßt. Ist die Lauge titriert, so kann man gleichzeitig die Säurezahl ermitteln (S. 170). Die Flüssigkeit wird sodann erkalten gelassen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Petroleumäther extrahiert. Die Petroleumätherschicht wäscht man nach Morawski und Demski[1]) wiederholt mit Wasser, ohne jedoch dieses mit der abgezogenen Flüssigkeit zu vereinigen. Der Petroleumäther wird erst in einen trockenen Kolben gegossen, an dessen Wänden sich noch Wassertropfen sammeln, und dann erst in einen gewogenen Kolben übergeleert. Die einmal behandelte Flüssigkeit wird in derselben Weise bis zur Erschöpfung mit Petroleumäther ausgezogen, der Petroleumäther abdestilliert, der Rückstand getrocknet und als Neutralfett gewogen.

Der Fettsäuregehalt ergibt sich aus der Differenz. Oder man bringt die Seifenlösung samt den Waschwässern in den Scheidetrichter, fügt verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu, schüttelt mit Petroleumäther wiederholt aus und verfährt mit den Auszügen wie oben angegeben.

2. Zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes von Ölen verfahren Laugier[2]) und Hager[3]) nach der folgenden, umständlicheren und wohl auch weniger genauen Methode:

---

[1]) Dinglers polyt. Journ. 258. 39.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 133.

[3]) ibid. 17. 392; 19. 116; 20. 134.

5 g kohlensaures Natron werden mit 10 g Öl im Mörser gemischt und mit 5 g Wasser unter öfterem Rühren eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann rührt man so viel gröblich gepulverten Bimsstein ein, daß die Masse bröckelig wird, trocknet auf dem Wasserbade, zerreibt, extrahiert mit völlig weingeistfreiem Äther, verdunstet denselben und wägt das den Rückstand bildende Neutralfett.

Der Rest kann nicht sofort als Fettsäure in Rechnung gezogen werden, weil die nicht raffinierten Öle noch zwei und mehr Prozente schleimiger, färbender und harzartiger Stoffe enthalten, die durch Äther nicht extrahiert werden. Die mit Äther erschöpfte Mischung wird deshalb noch mit Weingeist extrahiert, das Filtrat zur Vertreibung des Alkohols zur Trockene eingedampft, die zurückbleibende Seife mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die abgeschiedenen Fettsäuren mit einer gewogenen Menge von trockenem Paraffin zusammengeschmolzen, getrocknet und gewogen. Den Gewichtsverlust bilden die Bestandteile, welche weder fettes Öl noch Fettsäuren sind.

3. Nach Sear[1]). Man löst ca. 5 g des Fettes in der Kälte in 100—150 ccm Schwefelkohlenstoff, fügt 2·5 g fein gepulvertes Zinkoxyd hinzu, verschließt gut und läßt 3—4 Stunden unter gelegentlichem Schütteln stehen. Dann wird in einen tarierten Kolben abfiltriert, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbade abgedunstet, getrocknet und gewogen. Der aus Neutralfett und ölsaurem Zinkoxyd bestehende Rückstand wird mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seife mit Säure zersetzt, die wäßrige Schichte von den Fettsäuren getrennt und das Zink mit kohlensaurem Kali gefällt. Man sammelt das kohlensaure Zinkoxyd, wägt es als Zinkoxyd und rechnet daraus die Menge des ölsauren Zinkoxydes, welcher es entspricht. Zieht man dieses von dem Gewichte des Gemenges von Neutralfett und ölsaurem Zinkoxyd ab, so erhält man das Gewicht des ersteren. Addiert man die Gewichte von Neutralfett und Ölsäure und zieht die Summe von dem Gewichte des in Arbeit genommenen Öles ab, so erhält man die Menge der freien, festen Fettsäuren. Zu diesem Verfahren sei bemerkt, daß nur in den wenigsten Fällen die freien Fettsäuren nur aus Ölsäure bestehen werden.

[1]) Chem. News 44. 299.

b) Maßanalytische Bestimmung des Gehaltes an freien Fettsäuren.[1])

Erstes Verfahren.

Hat man nach S. 170 die Säurezahl s eines Fettes ermittelt, so läßt sich aus dieser der Gehalt f des Fettes an freien Fettsäuren berechnen, sobald man das mittlere Molekulargewicht m der freien Fettsäuren kennt. Es ist dann nämlich

$$56{\cdot}1 : m = \frac{s}{10} : f$$

und daraus

$$f = \frac{ms}{561} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Diese Methode ist jedoch nur dann anwendbar, wenn das Fett keine wasserlöslichen Fettsäuren oder doch nur zu vernachlässigende Spuren derselben enthält. Zur Bestimmung von m trennt man zuerst Neutralfett und freie Fettsäuren in der vorgeschriebenen Art oder nach Gröger in folgender Weise:

4—8 g der Probe werden in einem Kölbchen von ca. 300 ccm Inhalt in 50 ccm ca. 96%igen Weingeistes unter gelindem Sieden gelöst und nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit alkoholischem Normalalkali titriert, dann versetzt man mit 150 ccm Wasser, wobei sich die Neutralfette fast vollständig ausscheiden. Man schüttelt wiederholt mit 60—100 ccm Äther aus, pipettiert den größten Teil der Seifenschicht aus dem Kölbchen heraus, verdünnt stark mit Wasser, kocht, bis der Äther und Alkohol vollständig vertrieben sind, und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Die abgeschiedenen Fettsäuren werden mit siedendem Wasser, welches man jedesmal mittels eines Hebers abzieht, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. Dann läßt man erkalten. Erstarren die Fettsäuren zu einem Kuchen, so hebt man denselben ab, ohne die an den Wänden hängen bleibenden Teile zu beachten; bleiben die Fettsäuren flüssig, so pipettiert man sie zum größten Teile ab, wägt den abgehobenen Teil, titriert ihn in alkoholischer Lösung mit Kalilauge und findet auf diese Weise die Verseifungszahl k. Es ist aber

$$1000 : k = m : 56{\cdot}1$$

und daraus

[1]) Hausamann, Dinglers polyt. Journ. 240. 62. — Gröger, ibid. 244. 303. — Yssel de Schepper und Geitel, ibid. 245. 295.

$$m = \frac{56100}{k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Setzt man den für m gefundenen Wert in Gleichung 1 ein, so erhält man

$$f = \frac{100\,s}{k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Da es somit nur auf das Verhältnis von s zu k ankommt, ist es nicht notwendig, die Säurezahl des Fettes s und die Verseifungszahl k der freien Fettsäuren auszurechnen, sondern man kann statt dessen die für je 1 g des Fettes und der Fettsäuren verbrauchte Anzahl Kubikcentimeter a und b einsetzen, wobei der Titer der Kalilauge nicht bekannt zu sein braucht.

Es ist dann

$$f = \frac{100\,a}{b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Betrachtet man das Fett als vollständig frei von Beimengungen, so ergibt sich die Menge des Neutralfettes N aus der Differenz zu 100, somit

$$N = 100 - \frac{100\,a}{b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Dieses Verfahren hat vor dem auf S. 209 beschriebenen, gewichtsanalytischen kaum einen wesentlichen Vorteil, da es wie dieses die Isolirung der freien Fettsäuren verlangt und sich nur dadurch unterscheidet, daß die Gewinnung der freien Fettsäuren keine quantitative zu sein braucht. Doch müssen die Fettsäuren auch in diesem Falle getrocknet und gewogen werden.

Wesentlich einfacher gestaltet sich die Bestimmung, wenn man annimmt, daß die freien Fettsäuren dieselbe Zusammensetzung und demnach dasselbe mittlere Molekulargewicht haben, wie die im Neutralfett enthaltenen und somit auch wie die Gesamtfettsäuren. Diese Annahme ist, wie namentlich Thum[1]) für Palmöl und Olivenöl nachgewiesen hat, bei den meisten Fetten gestattet.

Man kann unter der erwähnten Voraussetzung den Gehalt eines Fettes an freien Fettsäuren und Neutralfett, ferner die zu erwartenden Ausbeuten an Fettsäuren und Glycerin nach einer der drei folgenden Methoden ermitteln.

Zweites Verfahren.

Man bestimmt wieder die Säurezahl s des Fettes, scheidet sodann aus ca. 50 g Fett nach der S. 86 gegebenen Vorschrift

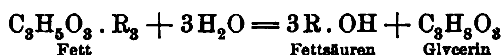
[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1890. 482.

die Gesamtfettsäuren aus und titriert davon 2—5 g in alkoholischer Lösung mit Kalilauge. Die Verseifungszahl der Gesamtfettsäuren sei k.

Das mittlere Molekulargewicht der Gesamtfettsäuren und des Gehaltes an freien Fettsäuren und Neutralfett wird sodann mit Hilfe der Gleichungen 2, 3, 4 und 5 berechnet.

Es bezeichne nun m wieder das Molekulargewicht der Fettsäuren, γ die Glycerin- und φ die Fettsäuremenge, welche 1 Teil Neutralfett liefern kann, so ist φ offenbar ein Hundertstel der Hehnerschen Zahl h.

Die allgemeine Zersetzungsgleichung der Fette ist aber:



$$\underset{\text{Fett}}{C_3H_5O_3 . R_3} + 3H_2O = \underset{\text{Fettsäuren}}{3R . OH} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3}$$

worin R ein Fettsäureradikal bezeichnet.

Wir erhalten somit das Molekulargewicht des Fettes $(3m + 38)$, wenn wir das einfache Molekulargewicht der Fettsäuren $(3m)$ zum Molekulargewicht des Glycerins (92) addieren und 3 Molekulargewichte Wasser $(3 \times 18 = 54)$ abziehen. Somit geben $3m + 38$ Teile Fett $3m$ Teile Fettsäuren und 92 Teile Glycerin.

Oder die aus 1 Teil Neutralfett darstellbaren Mengen von Fettsäuren und Glycerin können ausgedrückt werden durch die Formeln

$$\varphi = \frac{h}{100} = \frac{3m}{3m + 38} \quad \gamma = \frac{92}{3m + 38} \quad . \; . \quad (6)$$

N Prozente Fett geben daher bei der Verseifung folgende Mengen von Fettsäuren f_1 und Glycerin G in Prozenten:

$$f_1 = \varphi N = \frac{3m}{3m + 38} N \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

$$G = \gamma N = \frac{92}{3m + 38} N \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

Durch die letztere Formel wird zugleich die Gesamtglycerinausbeute, welche das Fett zu liefern vermag, ausgedrückt.

Die Gesamtausbeute an Fettsäuren F setzt sich aus f und f_1 zusammen, somit

$$F = f + f_1 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

Es ist wohl nicht ganz überflüssig, zu bemerken, daß F die auf anderem Wege bestimmte Hehnersche Zahl ist, und daß auch

G nach Verfahren 3 (s. unten) sicherer aus der Ätherzahl berechnet wird.

In der folgenden, von de Schepper und Geitel herrührenden Tabelle sind die Molekulargewichte der Fettsäuren und ihrer Triglyceride angegeben, und daraus die Ausbeuten an Fettsäuren F und Glycerin G berechnet, welche je 100 Teile der Glyceride liefern. a ist die Anzahl $^1/_{10}$ ccm Kalilauge (10 ccm = 1 g Margarinsäure), welche zur Absättigung von 1 g der Fettsäure notwendig sind.

Fettsäuren	Formel	Molekulargewichte der Fettsäuren	Molekulargewichte der Triglyceride	F	G	a
Stearinsäure . .	$C_{18}H_{36}O_2$	284	890	95·73	10·337	95·07
Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	282	884	95·70	10·408	95·74
Margarinsäure.	$C_{17}H_{34}O_2$	270	848	95·52	10·850	100·00
Palmitinsäure .	$C_{16}H_{32}O_2$	256	806	95·28	11·415	105·47
Myristinsäure .	$C_{14}H_{28}O_2$	228	722	94·47	12·742	114·03
Laurinsäure . .	$C_{12}H_{24}O_2$	200	638	94·04	14·420	135·00
Caprinsäure . .	$C_{10}H_{20}O_2$	172	594	93·14	15·480	156·99
Capronsäure . .	$C_6H_{12}O_2$	116	386	90·16	23·830	232·7
Buttersäure . .	$C_4H_8O_2$	88	302	87·41	30·464	306·8

Drittes Verfahren.

Bei diesem leicht durchzuführenden Verfahren wird der Gehalt an freien Fettsäuren, an Neutralfett und die zu erwartende Ausbeute an Glycerin und Fettsäuren aus der Säurezahl s und der Verseifungszahl k des Fettes berechnet.

Es ist nämlich der Glyceringehalt G der durch die Ätherzahl $d = k - s$ ausgedrückten Kalimenge äquivalent:

$$G : \frac{d}{10} = 92 : 3 \times 56{\cdot}1$$

somit

$$G = \frac{92\,d}{3 \times 561} = 0{\cdot}05466\,d \quad . \; . \; . \; . \quad (10)$$

Die Ausbeute an Fettsäuren F ist demnach in Prozenten:

$$F = 100 - \frac{38}{92}G$$

oder

$$F = 100 - \frac{38\,d}{3 \times 561} = 100 - 0{\cdot}02258\,d \quad . \; . \quad (11)$$

In 1000 mg Fett sind demnach $1000 - \frac{38\,d}{3 \times 56{\cdot}1}$ mg Gesamtfettsäuren enthalten, welche zu ihrer Absättigung k Milligramme Kalihydrat benötigen, somit ist für das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren m:

$$1000 - \frac{38\,d}{3 \times 56{\cdot}1} : k = m : 56{\cdot}1$$

$$m = \frac{168300 - 38\,d}{3\,k} \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

Das Fett enthält nach Gleichung (1) an freien Fettsäuren:

$$f = \frac{(168300 - 38\,d)\,s}{1683\,k} \quad \ldots\ldots \quad (13)$$

Viertes Verfahren.

Hat man es mit einem Fette zu tun, dessen Zusammensetzung im säurefreien Zustande genau bekannt ist, so kann man nach Gröger auch das Abwägen der Fettprobe umgehen.

Es sei z. B. zu konstatieren, wie weit bei einer fabrikmäßigen Verseifung die Zerlegung eines Talges in Fettsäuren und Glycerin bereits vorgeschritten sei.

Man ermittelt mit einer nicht abgewogenen Probe von ungefähr 6—10 g wie gewöhnlich die zur Absättigung der freien Säure und die zur vollständigen Verseifung nötige Anzahl von Kubikcentimetern nicht titrierter Kalilauge; die erhaltenen Werte seien mit a und b bezeichnet. Die Gesamtausbeute an Fettsäuren, welche neutraler Talg zu liefern vermag, sei ein für allemal zu $95{\cdot}6\,\%$ gefunden worden, und zwar mit Hilfe der Hehnerschen Methode oder durch maßanalytische Bestimmung nach S. 213.

Es ist dann leicht verständlich, daß

$$N : f = \frac{100}{95{\cdot}6}\,b : a$$

$$N : N + f = \frac{100}{95{\cdot}6}\,b : a + \frac{100}{95{\cdot}6}\,b$$

und da $N + f = 100$ und $100 : 95{\cdot}6 = 1{\cdot}046$

$$N = \frac{104{\cdot}6\,b}{a + 1{\cdot}046\,b} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

c) Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren.

Im vorhergehenden sind zwei Methoden zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der Fettsäuren beschrieben, welche der besseren Übersichtlichkeit halber hier noch einmal angeführt seien.

Bei dem ersten Verfahren wird das Fett nach S. 74 verseift und die Verseifungszahl k_1 der Fettsäuren bestimmt, worauf sich das mittlere Molekulargewicht m aus Gleichung 2 finden läßt, nämlich

$$m = \frac{56100}{k_1};$$

m ist hier das mittlere Molekulargewicht der unlöslichen, nicht flüchtigen Fettsäuren.

Bei dem zweiten Verfahren wird das mittlere Molekulargewicht M der Gesamtfettsäuren aus der Verseifungszahl k und Ätherzahl d des Fettes nach Gleichung 12 berechnet:

$$M = \frac{168300 - 38d}{3k}.$$

Unter der niemals ganz zutreffenden Voraussetzung, daß ein Fett keine fremden Bestandteile und keine Glyceride der löslichen Fettsäuren enthalte, kann man, wenn das Fett auch keine größeren Mengen freier Fettsäuren enthält, das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren auch aus der Hehnerschen Zahl berechnen.

Es ist nämlich nach Gleichung (6):

$$\frac{h}{100} = \frac{3m}{3m + 38},$$

folglich

$$m = \frac{38h}{3(100 - h)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Aus der für Talg gefundenen Hehnerschen Zahl 95·6 würde sich z. B. das mittlere Molekulargewicht 275 berechnen, was mit der direkten Molekulargewichtsbestimmung der Talgfettsäuren durch Titrieren sehr gut übereinstimmt.

Hat man das mittlere Molekulargewicht der Gesamtfettsäuren M und der unlöslichen Fettsäuren m, ferner den prozentischen Gehalt des Fettes an unlöslichen Fettsäuren f nach Hehner ermittelt und den Gehalt an löslichen Fettsäuren λ nach Gleichung (19) S. 218 berechnet, so findet man das mittlere Molekulargewicht μ

der löslichen Fettsäuren aus der folgenden Gleichung, wobei F den nach Gleichung (11) berechneten Gesamtfettsäuregehalt bedeutet:

$$\frac{\lambda}{\mu} + \frac{f}{m} = \frac{F}{M}$$

und daraus

$$\mu = \frac{\lambda(mM)}{mF - Mf} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Das mittlere Molekulargewicht der flüchtigen oder löslichen Fettsäuren läßt sich ferner aus der nach Bondzynski und Rufi (S. 184) ermittelten Reichert-Meißlschen Zahl berechnen. Sei $\varkappa$ die zur Absättigung der in 1 g Fett enthaltenen, flüchtigen Fettsäuren notwendige Menge Kalihydrat in Milligrammen, so ist

$$\mu = \frac{561\,\lambda}{\varkappa} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Man habe z. B. bei Butterfett nach dem zweiten dieser Verfahren die Reichert-Meißlsche Zahl 32 für 5 g gefunden, λ sei gleich 7·44 %, so ist zunächst

$$\varkappa = \frac{32 \times 5{\cdot}61}{5} = 35{\cdot}904$$

und

$$\mu = 116{\cdot}2.$$

2. Diglyceride.

Bisher ist Dierucin das einzige Diglycerid, welches in natürlichen Fetten, nämlich in Rübölstearin, gefunden wurde. Zur Bestimmung des Gehaltes von Fetten an Diglyceriden wird die Acetylzahl des Fettes (nicht der Fettsäuren) dienen können.[1]

Sei M das Molekulargewicht des Diglycerides, k die Verseifungszahl und c die Acetylverseifungszahl des Fettes, so ist, da 56·1 das Molekulargewicht des Kalihydrates, 42 das Äquivalent des Restes C_2H_2O ist, der Prozentgehalt des Fettes an dem Diglycerid:

$$D = \frac{100\,M(c-k)}{5600 - 42\,c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Die Rechnung gestaltet sich etwas schwieriger, wenn das Fett Glyceride von Oxyfettsäuren enthält, da dieselben ebenfalls eine

---

[1]) Benedikt u. Cantor, Zeitschr. f. ang. Chem. 1888. 460.

Acetylzahl geben. In solchen Fällen scheidet man aus etwa 50 g der Probe die Fettsäuren ab und bestimmt auch deren Acetylzahl.

3. Lösliche und unlösliche, flüchtige und nichtflüchtige Fettsäuren.

Der Prozentgehalt an unlöslichen und nichtflüchtigen Fettsäuren wird durch die Hehnerzahl (h) ausgedrückt.

Der Gehalt an Gesamtfettsäuren ergibt sich aus der Ätherzahl d nach Gleichung (11):

$$F = 100 - 0{\cdot}02258\,d.$$

Somit ist der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren:

$$\lambda = 100 - 0{\cdot}02258\,d - h \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Beispiel: Ein Kuhbutterfett zeige die Hehnerzahl 87·5, die Verseifungszahl 227 und die Säurezahl 3. Es ist dann $d = 224$ und

$$\lambda = 100 - 5{\cdot}06 - 87{\cdot}5 = 7{\cdot}44\,\%.$$

4. Flüssige und feste Fettsäuren in den unlöslichen Fettsäuren.

Bevor man an die quantitative Trennung der flüssigen und festen Fettsäuren geht, wird man in manchen Fällen einen Vorversuch anstellen, um zu erfahren, ob überhaupt Vertreter beider Gruppen von Fettsäuren vorhanden sind.

Zur qualitativen Prüfung von festen Fettsäuren auf flüssige bestimmt man die Jodzahl. Ist diese gleich Null, so sind keine flüssigen, ungesättigten Fettsäuren vorhanden, erhält man eine Jodzahl, so muß man die unten beschriebene Trennung durch die Bleisalze ausführen, indem ein Fettsäuregemisch feste, ungesättigte Fettsäuren, wie Isoölsäure, Erucasäure enthalten kann, deren Bleisalze in kaltem Äther unlöslich oder schwerlöslich sind.

Zum qualitativen Nachweis von festen Fettsäuren (Palmitinsäure, Stearinsäure) in einem flüssigen Fett verseift man nach Allen mit alkoholischer Kalilauge, fügt Phenolphtaleïn hinzu, neutralisiert mit Essigsäure, filtriert und vermischt das Filtrat mit zwei Gewichtsteilen Äther und alkoholischer Bleiacetatlösung. Bei Gegenwart von festen Fettsäuren entsteht ein weißer Niederschlag.

Zur quantitativen Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren benutzt man nach Varrentrapp die Eigenschaft der Bleisalze der unlöslichen, flüssigen Fettsäuren (Ölsäure, Linolsäure und ihrer Homologen), sich in Äther aufzulösen, während die Bleisalze der festen Fettsäuren (Palmitinsäure, Stearinsäure etc.) darin nur in äußerst geringer Menge löslich sind. Das Verfahren gibt keine scharfen Resultate, da, wie Mulder[1]) gezeigt hat, auch geringe Mengen der Bleisalze der festen Säuren in Lösung gehen, während andererseits ein Teil der Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren im Rückstande bleibt.

Lidoff[2]) hat konstatiert, daß 50 ccm wasserfreien Äthers bei gewöhnlicher Temperatur 0·0074 g Bleistearat und 0·0092 g Bleipalmitat zu lösen vermögen, und Hehner[3]) ist gleichfalls der Ansicht, daß die Löslichkeit der Bleisalze der festen Fettsäuren eine Ungenauigkeit bei der Trennung von festen und flüssigen Fettsäuren mit Hilfe der Bleisalze bedingt. De Koningh[4]) ist der Ansicht, daß nur bei Gegenwart eines großen Überschusses von festen Fettsäuren die Methode ungenaue Resultate liefert. Er schlägt in diesem Falle vor, die Fettsäuren in siedendem Alkohol aufzulösen, die Hauptmenge der festen Fettsäuren auskristallisieren zu lassen und die Trennung von flüssigen und festen Fettsäuren in der Mutterlauge vorzunehmen.

Von den diesbezüglichen Trennungsvorschriften seien die folgenden angeführt.

1. Nach Oudemans.[5]) Die aus dem Fette in gewöhnlicher Weise hergestellten Fettsäuren werden mit einem Überschusse von kohlensaurem Natron auf dem Wasserbade getrocknet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und durch ein im Wasserbadtrichter befindliches Filter gegossen. Nachdem durch wiederholtes Kochen mit neuen Portionen Alkohol und Auswaschen des Filters alle Fettsäuren (als Natronseifen) in alkoholische Lösung gebracht sind, wird die letztere mit etwas Wasser vermischt und sodann mit überschüssigem, essigsaurem Bleioxyd versetzt. Die gefällten Bleisalze werden ausgewaschen und darnach erst an der Luft, später unter dem Exsikkator völlig getrocknet. Von der trockenen Masse wird sodann eine abgewogene Menge in einem verschlossenen Kolben mit wasserfreiem Äther extrahiert und die vollständige Trennung der Bleisalze der flüssigen und festen Fett-

[1]) Mulder, Chemie der austrocknenden Öle 1867, pag. 44.
[2]) Journ. of the Chem. Soc. 64. I. 548.
[3]) Chem.-Ztg. Rep. 1892. XVI. 990.
[4]) Chem.-Ztg. Rep. 1892. XVI. 347 nach Chem. N. 1892. 65. 259.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. 99. 407.

säuren durch wiederholtes Ausziehen mit neuen Quantitäten Äther und sorgfältiges Auswaschen zu Ende geführt. Der Rückstand, welcher beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt, wird bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Da Oudemans nur auf Ölsäure Rücksicht nimmt, bringt er diesen Rückstand sofort als ölsaures Blei in Rechnung. Ist die Natur der Fettsäuren unbekannt, so muß noch eine Bleibestimmung wie bei der folgenden Vorschrift ausgeführt werden.

2. Nach Kremel.[1]) Hier wird der von Oudemans angestrebte Zweck, die Fettsäuren als ganz neutrale Seifen in Lösung zu bringen, auf weit einfachere Weise erreicht.

2—3 g der Probe werden in einem weithalsigen Kolben von 100—150 ccm Inhalt abgewogen und mit beiläufig derselben Menge Ätzkali und 10 ccm 95 $^0/_0$ igen Alkohols auf dem Wasserbade verseift. Hierauf setzt man etwas Wasser und 1—2 Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und neutralisiert genau mit Essigsäure. Der Alkohol wird auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand in ca. 80 ccm heißen Wassers gelöst und mit Bleizucker gefällt. Die Bleiseifen legen sich bei schwacher Bewegung vollkommen an die Kolbenwandung an. Nach dem völligen Erkalten gießt man die Flüssigkeit durch ein Filter von 10 cm Durchmesser ab und wäscht einigemal mit heißem Wasser nach. Nun schmilzt man den Kolbeninhalt auf dem Wasserbade, läßt erkalten, gießt das Wasser, welches sich angesammelt hat, gleichfalls auf das Filter und trocknet den Kolben samt Inhalt sowie das benutzte Filter bei gelinder Wärme. Nun behandelt man den Kolbeninhalt mit Äther und filtriert die Flüssigkeit, welche die Bleisalze der flüssigen Fettsäuren gelöst enthält, durch das vorher benutzte Filter in ein gewogenes Porzellanschälchen ab, wobei man das Filter gut bedeckt hält. Man spült den Kolben und das Filter mit Äther vollkommen nach, läßt die Ätherlösung in der Schale verdunsten, trocknet den Rückstand erst in gelinder Wärme im Wasserbade, dann über Schwefelsäure und wägt. In einem gewogenen Teile bestimmt man den Bleioxydgehalt nach S. 160, 2. und zieht ihn von dem Gewichte des Rückstandes der Ätherlösung ab. Die Differenz gibt das Gewicht der Anhydride der flüssigen Fettsäuren. Will man das Gewicht der flüssigen Fettsäuren selbst erfahren, so muß man noch das der gefundenen Bleioxydmenge A äquivalente Wasserquantum hinzuaddieren, welches man erhält, wenn man A mit $\frac{18}{223} = 0{\cdot}0807$ multipliziert. Das Filter wird nun

[1]) Pharm. Centralhalle 5. 337.

ausgebreitet, damit sich der Äther verflüchtigen kann, worauf sich die Bleiverbindungen der festen Fettsäuren leicht vom Filter ablösen und vollständig in den Kolben zurückbringen lassen. Man zersetzt sie durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und schüttelt nach dem Erkalten mit Äther aus, läßt die Ätherlösung verdunsten und wägt den Rückstand.

3. Nach Röse.[1]) Röse hält die Methoden von Oudemans und von Kremel für zu umständlich und langwierig, da sich die Fettsäuren dabei zum Teil oxydieren u. s. w. Er bringt 1 g Fettsäuren, $^1/_2$ g Bleiglätte und ca. 80 ccm wasserfreien Äthers in ein 100 ccm-Kölbchen und läßt unter zeitweiligem Umschwenken 24 Stunden stehen. Das Kölbchen wird bis zur Marke mit Äther gefüllt und geschüttelt. Man läßt absitzen, hebt 50 ccm heraus und läßt durch ein kleines Filter in ein tariertes Kölbchen laufen, wobei man das Filter immer voll hält. Der Äther wird abdestilliert, der Rückstand im Kohlensäurestrom bei gelinder Temperatur getrocknet und gewogen. Man läßt nun zur Bestimmung des Bleioxydes 5 ccm einer mit 5 Teilen Wasser verdünnten Schwefelsäure zufließen, erwärmt auf dem Wasserbade, verdünnt mit 80 ccm von 95 $^0/_0$ igem Alkohol und wägt das gefällte Bleisulfat auf tariertem Filter nach dem Trocknen bei 100^0 C.

Da sich nach Röse beim Digerieren ätherischer Fettsäurelösungen mit Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur nur normale Salze bilden, läßt sich aus dem Bleigehalt auch das mittlere Molekulargewicht der flüssigen Fettsäuren berechnen. Sind drei verschiedene, ungesättigte Fettsäuren vorhanden, so läßt sich der Gehalt an jeder einzelnen berechnen, wenn man noch die Jodzahl der Gesamtfettsäuren bestimmt. Enthalten dieselben p $^0/_0$ ungesättigte Fettsäuren und zeigen sie die Jodzahl J, so ist die mittlere Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren

$$i = \frac{100\,J}{p}.$$

Bezeichnen m_1, m_2, m_3 die als bekannt vorausgesetzten Molekulargewichte der einzelnen Säuren, m das mittlere Molekulargewicht, i_1, i_2, i_3 die Jodzahlen, x, y, z die Prozentgehalte, so ist:

$$x + y + z = p$$

$$\frac{x}{m_1} + \frac{y}{m_2} + \frac{z}{m_3} = \frac{100}{m}$$

[1]) Repert. f. analyt. Chem. 1886. 684.

$$\frac{i_1 x}{100} + \frac{i_2 y}{100} + \frac{i_3 z}{100} = i.$$

4. Nach Muter und Koningh.[1]) Dieses Verfahren umgeht die Wägung der Bleisalze und die Bestimmung des Bleis.

3 g Substanz werden mit 50 ccm Alkohol und einem Stückchen Kalihydrat verseift, die Lösung mit 1—2 Tropfen Phenolphtaleïn versetzt, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit alkoholischem Kali genau neutralisiert. 30 ccm 10 $^0/_0$ ige Bleizuckerlösung und 200 ccm Wasser werden nun in einem Becherglase von 500 ccm Inhalt gekocht und die neutralisierte Lösung unter fortwährendem Umrühren einfließen gelassen. Nach dem raschen Abkühlen wird die klare Flüssigkeit über dem Niederschlag abgezogen, die Bleiseife mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen und in einem Fläschchen mit gut schließendem Stopfen mit 80 ccm zweimal destillierten Äthers übergossen. Der Rest des Niederschlages wird mit Äther nachgewaschen, so daß man ungefähr 120 ccm Flüssigkeit erhält. Man läßt nun unter öfterem Schütteln 12 Stunden stehen, welche Zeit zur Lösung des Bleioleates genügt, filtriert in eine Ölbürette (Fig. 50) und wäscht mit Äther so lange aus, bis eine Probe des Filtrates kein Blei mehr enthält, wozu noch ca. 120 ccm notwendig sind. Hierauf setzt man so viel mit 4 Teilen Wasser verdünnte Salzsäure hinzu, daß die Flüssigkeit 250 ccm ausmacht, wozu etwa 40 ccm notwendig sind, und schüttelt, bis die Seife zersetzt ist, was man an der vollständigen Klärung der ätherischen Schichte erkennt. Die wäßrige Schichte wird dann abgelassen, Wasser bis zur Marke zugegeben und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. Sodann gibt man so viel Wasser in die Bürette, bis der untere Meniskus des Äthers beim Teilstrich 0 steht, bringt die Lösung mit Äther auf 200 ccm, schüttelt noch einmal und läßt stehen. Von dem Äther werden 50 ccm aus dem Hahnrohr *a* in ein Erlenmeyer-Kölbchen abfließen gelassen und der Äther zum größten Teil abdestilliert. Es ist zu beachten, daß nicht aller Äther entfernt wird, da die Fettsäuren sich sonst an der

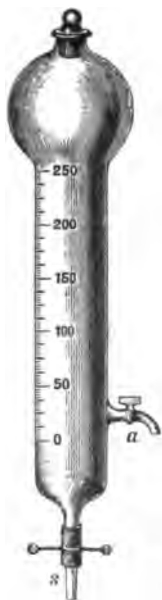


Fig. 50.

[1]) The Analyst 1889. 61. Asboth, Chem.-Ztg. 1890. 14. 93.

Luft oxydieren könnten. Der Rückstand wird mit 50 ccm Alkohol versetzt und mit $^1/_{10}$-Normallauge titriert. Das Resultat wird auf Ölsäure berechnet; die Fehler, welche dadurch entstehen, daß die Molekulargewichte von Linolsäure, Linolensäure etc. etwas verschieden von dem der Ölsäure sind, sind sehr geringe. 1 ccm $^1/_{10}$-Normallauge entspricht 0·0282 g Ölsäure.

Zur Bestimmung der Jodzahl bringt man einen aliquoten Teil von der ätherischen Lösung in eine wenigstens 350 ccm fassende Flasche, stellt die Flasche in lauwarmes Wasser, verdunstet den Äther im starken Kohlensäurestrom und verfährt mit dem Rückstand nach v. Hübl. Die Kohlensäure soll aus Marmor und Salzsäure entwickelt, mit Natriumbikarbonatlösung gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet sein.

In ähnlicher Weise wie Muter und de Koningh trennen auch Wallenstein und Fink[1]) feste und flüssige Fettsäuren voneinander zur Gewinnung der letzteren behufs Bestimmung der Jodzahl derselben. Das Verfahren unterscheidet sich von demjenigen Muters und de Koninghs hauptsächlich dadurch, daß die Extraktion der Bleiseifen der flüssigen Fettsäuren mit Äther bei Luftabschluß in einer Drechselschen Gaswaschflasche, deren Grundrohr um zwei Dritteile verkürzt ist, in der Weise vorgenommen wird, daß durch die mit den Bleiseifen und mit Äther beschickte Waschflasche eine Minute lang Wasserstoffgas geleitet wird, wonach die Waschflasche an beiden Enden verschlossen wird und 12 Stunden stehen bleibt. Die nach dieser Zeit erhaltene Lösung der Bleiseifen der flüssigen Fettsäuren ist bei weißen Fetten völlig farblos, während beim Arbeiten ohne Luftabschluß meist eine dunkelgelbe, oxydierte Lösung erhalten wird. Die Zersetzung der Bleiseifen erfolgt wie nach Muter und de Koningh mit verdünnter Salzsäure (1 : 4). Die Ätherschichte wird alsdann noch mit angesäuertem Wasser gewaschen, in ein Becherglas gebracht, um Wassertropfen absetzen zu lassen, in ein Kölbchen filtriert, der Äther am Wasserbade im Kohlensäurestrome abdestilliert, und 0·25—0·3 g der flüssigen Fettsäuren für die Bestimmung der Jodzahl benützt.

K. Farnsteiner[2]) ersetzt bei dem Muter und de Koninghschen Verfahren zur Trennung von festen und flüssigen Fettsäuren den Äther durch kaltes Benzol, in welchem sich nur die Bleiseifen der flüssigen Fettsäuren lösen. Die Bleiseifen der festen Fettsäuren sind darin beinahe unlöslich; in der Wärme lösen sie sich darin

---

[1]) Chem.-Ztg. 1894. 1190.
[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1898. 390.

auch auf, fallen jedoch beim Erkalten wieder grobkristallinisch und leicht filtrierbar aus. Nachdem die gesamten Bleiseifen dargestellt, gewaschen und unter Wasser geschmolzen worden sind, werden sie in warmem Benzol gelöst; nach viertelstündigem Stehen wird auf 8^0—12^0 C. abgekühlt, wobei sich die Bleiseifen der festen Fettsäuren abscheiden. Sie werden abfiltriert und noch dreimal in gleicher Weise aus Benzol kristallisiert. Die flüssigen Fettsäuren sollen sich hierbei um ca. 1—3% zu niedrig ergeben, während man nach der Art der Trennung eigentlich ein zu hohes Resultat für die flüssigen Fettsäuren erwarten sollte. Die zu geringe Ausbeute an flüssigen Fettsäuren soll ihre Ursache in der Oxydation eines Teiles dieser Fettsäuren haben.

5. Auf die Tatsache, daß die Säuren der Ölsäurereihe bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure durch Addition die in Petroläther unlöslichen Ester der gesättigten Oxyfettsäuren liefern, hat Twitchell[1]) ein Verfahren zur Trennung von den gesättigten Fettsäuren zu gründen versucht, bei welchem eine 85%ige Schwefelsäure verwendet werden soll. Einige nach der Vorschrift Twitchells vom Verfasser ausgeführte Trennungsversuche haben jedoch ungünstige Resultate ergeben.

Der Gehalt eines Fettes an flüssigen Glyceriden[2]) F kann unter der Voraussetzung, daß das Fett keine festen, ungesättigten Fettsäuren und keine beträchtlichen Mengen flüchtiger Fettsäuren enthält, näherungsweise aus der Jodzahl der wasserunlöslichen Gesamtfettsäuren J, und der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren i, nach der Gleichung

$$F = \frac{100\,J}{i}$$

berechnet werden.

6. Nach Allen. Zur Untersuchung von Fetten und Fettsäuren mit sehr geringem Gehalt an festen Fettsäuren kann man das S. 218 zur qualitativen Prüfung empfohlene Verfahren benützen, indem man den Niederschlag mit Salzsäure zersetzt und die Fettsäuren wägt.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1897. 1002.

[2]) Wainwright (Journ. Amer. Chem. Soc. 1896. 259) bestimmt näherungsweise die festen und flüssigen Glyceride dadurch, daß er 50 g des geschmolzenen Fettes erstarren läßt und nach 12stündigem Stehen den flüssigen Anteil von dem festen abpreßt. Wie G. F. Tennille (Journ. Amer. Chem. Soc. 1897. 51) fand, ergibt dieses primitive Verfahren Resultate, welche von den richtigen um 6 bis 8% differieren.

5. Bestimmung des flüssigen und festen Anteils der freien, unlöslichen Fettsäuren.

Hat man nach S. 209 ff. die freien Fettsäuren vom Neutralfett getrennt, so kann man nach S. 218 ff. in jedem dieser beiden Anteile den Gehalt an flüssigen und an festen Fettsäuren durch Überführung in die Bleisalze etc. bestimmen.

Bondzynski und Rufi[1]) bedienen sich für Fette mit geringem Säuregehalte, und zwar namentlich für Butterfett, eines anderen Verfahrens.

10—20 g Fett werden in Äther gelöst, mit trockenem, gelöschtem Kalk versetzt und unter zeitweiligem Umrühren 24 bis 48 Stunden stehen gelassen. Der aus Kalk und den Kalksalzen der Stearinsäure, Palmitinsäure etc. bestehende Niederschlag wird abfiltriert, mit Äther gewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die Fettsäuren samt dem Gips in den Extraktionsapparat gebracht und der Fettgehalt der Mischung in gewohnter Weise bestimmt. Die abfiltrierte, ätherische Lösung, welche das Kalksalz der Ölsäure enthält, wird in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand verbrannt und die Asche nach dem Glühen als Kalk gewogen. (Zweckmäßiger dürfte es sein, die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure auszuschütteln und den Kalkgehalt des Auszuges durch Fällen mit Ammoniumoxalat zu bestimmen.) Der Kalk wird auf Ölsäure umgerechnet. Addiert man den Gehalt an freien, festen Fettsäuren und an Ölsäure, so erhält man den Gesamtgehalt an freien Säuren. Die festen Säuren kann man noch mit $^1/_{10}$-Normallauge titrieren und den Kalk aus dem ölsauren Kalk ebenfalls auf $^1/_{10}$-Normallauge umrechnen, die Summe muß mit dem Ergebnisse der direkten Titration des mit Wasser umgeschmolzenen Fettes stimmen.

6. Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure in Mischungen, welche sonst keine anderen, nicht flüchtigen Fettsäuren enthalten.

Die hierher gehörigen Methoden sind namentlich für den Betrieb der Kerzenfabrikation erdacht worden, doch hat man darauf zu achten, daß Destillatstearin beträchtliche Mengen der festen Isoölsäure enthält, welche ebenso viel Jod addiert als die Ölsäure. Bei Gegenwart von Isoölsäure stellt somit in den untenstehenden

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1890. 1.

Formeln *O* die Summe beider Ölsäuren dar; zur Bestimmung der gewöhnlichen Ölsäure müßte die Trennung durch die Bleisalze vorgenommen werden. Betreffs der Genauigkeit dieser Methode siehe Abschn. 4: „Flüssige und feste Fettsäuren in den unlöslichen Fettsäuren."

Bestimmung des Gehaltes an Ölsäure.

Enthält ein Fett keine anderen nicht flüchtigen Fettsäuren als Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure, so läßt sich der Gehalt an Ölsäure auch auf andere Art als durch Extraktion der Bleisalze mit Äther (S. 219) bestimmen, und zwar unter Zuhilfenahme der Jodzahl.

Nach v. Hübl. Man ermittelt die Jodzahl des Fettes oder nach dem Vorschlage Leopold Mayers[1]) die Jodzahl der daraus abgeschiedenen Fettsäuren. Dieselbe ist für reine Ölsäure der Theorie nach 90·07, der Versuch ergab damit gut übereinstimmend 89·8 bis 90·5. Die Jodzahl für Oleïn ist 86·20.

Wurde somit für ein Fett eine Jodzahl *i* gefunden, so kann man seinen Oleïngehalt *O* und die aus ihm gewinnbare Ölsäuremenge *E* in Prozenten aus folgenden Formeln berechnen:

$$O = \frac{100}{86{\cdot}20}\, i \qquad E = \frac{100}{90{\cdot}07}\, i$$

oder

$$O = 1{\cdot}1601\, i \qquad E = 1{\cdot}1102\, i$$

Ist i' die Jodzahl der freien Fettsäuren, so ist ebenso ihr Ölsäuregehalt:

$$E' = 1{\cdot}1102\, i'.$$

Nach David.[2]) Die Methode beruht darauf, daß sich die festen Fettsäuren (Stearinsäure und Palmitinsäure) schwerer in einem Gemisch von Alkohol und Essigsäure lösen als Ölsäure.

Die zur Trennung benützte Flüssigkeit wird in folgender Weise bereitet:

In einen in $^1/_{10}$ ccm geteilten Zylinder gibt man 1 ccm reine Ölsäure und 3 ccm Alkohol von 95 $^0/_0$ und setzt nun so lange eine Mischung von gleichen Volumteilen Eisessig und Wasser tropfenweise hinzu, als noch keine Trübung erfolgt. Man wird bei 15° C. 2·2 ccm Essigsäure zusetzen können, bei weiterem Zusatz von 0·1 ccm wird aber eine Trübung entstehen und die ganze Ölsäure, also 1 ccm oben aufschwimmen. Tritt diese Reaktion bei dem

---

[1]) Chem.-Ztg. 8. 93.

[2]) Compt. rend. 86. 1416.

Mischungsverhältnisse von 3 ccm Alkohol und 2·2 ccm Essigsäure auf Zusatz von 0·1 ccm Essigsäure nicht ein, so muß man die Verhältnisse so lange ändern, bis sie erfolgt. Ganz anders verhält sich eine alkoholische Stearinsäurelösung, indem sich dieselbe schon bei Zusatz des ersten Essigsäuretropfens zu trüben beginnt.

Man mischt nun Alkohol und Essigsäure in dem ermittelten Verhältnis (300 Alkohol, 220 Essigsäure), bringt 1 oder 2 g fein geschabte, reine Stearinsäure hinein und gießt die Flüssigkeit beim Gebrauche klar vom Bodensatze ab. Oder man bewahrt die Lösung in einer Spritzflasche auf und bringt ein Stückchen Schwamm in das untere Ende des Steigrohres, um die ungelöste Stearinsäure zurückzuhalten.

Zur Ausführung der Analyse zieht man die abgewogene, fein geschabte Probe bei 15° C. in einem luftdicht verschlossenen Kölbchen unter öfterem Schütteln mit der Alkoholessigsäuremischung aus und läßt 24 Stunden bei 15° C. stehen. Man filtriert ab, wobei man den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt, wäscht zuerst mit demselben Gemische, dann mit kaltem Wasser, spritzt die zurückgebliebenen, festen Fettsäuren in eine gewogene Schale ab und erhitzt auf dem Wasserbade. Wenn sich die Stearinsäure als klare, ölige Schichte auf der Oberfläche gesammelt hat, läßt man erkalten, gießt das Wasser ab, trocknet bei 100° C. oder im luftleeren Raume und wägt.

Talg und Palmöl liefern ca. 95% Fettsäuren. Nimmt man somit 0·95 g von der zu untersuchenden Talg- oder Palmölfettsäureprobe, so gibt das mit 100 multiplizierte Ergebnis der Wägung direkt die Ausbeute an festen Fettsäuren in Prozenten an, welche die genannten Fetten liefern können.

Die Probe muß natürlich mit den freien Fettsäuren vorgenommen werden, Neutralfett darf nicht vorhanden sein.

In ölsäurereichen, flüssigen Fettsäuregemengen können nach Versuchen von J. Schuster die festen und flüssigen Fettsäuren nicht in dieser Weise getrennt werden, indem dann nicht unbeträchtliche Mengen Stearinsäure in Lösung bleiben.

O. Hehner und C. A. Mitchell[1]) erzielten mit dem David'schen Gemische ebenso wie der Verfasser überhaupt keine guten Resultate.

Bestimmung des Stearinsäure- und Palmitinsäuregehaltes.

Der Stearinsäuregehalt kann in Mischungen dieser Säure mit niedrigeren, gesättigten Fettsäuren (Palmitinsäure mit inbegriffen)

[1]) Analyst 1896. 316.

und Ölsäure nach O. Hehner und C. A. Mitchell[1]) mit Hilfe von Methylalkohol, welcher mit Stearinsäure bei 0^0 C. gesättigt worden ist, nach dem folgenden Verfahren ermittelt werden:

3 g Stearinsäure werden in 1 l warmen Methylalkohols vom spez. Gew. 0·8183 (entsprechend 94·4 Volumsprozenten Alkohol) gelöst. Die Lösung wird in einer verschlossenen Flasche über Nacht in Eiswasser (am besten im Eiskasten) stehen gelassen und dann, noch eingekühlt, mit Hilfe einer Pumpe durch ein mit Kattun verbundenes Glasrohr von den abgesetzten Stearinsäurekristallen abgesaugt. Hierauf werden 0·5—1 g von festen oder 5 g von flüssigen Fettsäuren abgewogen und in einer Flasche in 100 ccm des in der beschriebenen Weise mit Stearinsäure gesättigten Methylalkohols gelöst und die Lösung wieder über Nacht in Eiswasser gestellt. Am nächsten Morgen wird die Lösung im Eiswasser durchgeschüttelt, wodurch die Kristallisation befördert wird. Hierauf beläßt man die Flasche noch $^1/_2$ Stunde im Eiswasser und zieht in der früher beschriebenen Weise die Hauptmenge der Lösung filtrierend ab. Die Kristalle in der Flasche werden dreimal hintereinander unter fortwährendem Kühlen mit je 10 ccm des mit Stearinsäure gesättigten Methylalkohols gewaschen. Die an dem zur Filtration benutzten Filtrierröhrchen haftenden Kristalle werden hierauf mit warmem Alkohol in die Flasche gespült, und die Stearinsäure wird nach dem Verdampfen des Alkohols bei 100^0 C. getrocknet und gewogen. Der Schmelzpunkt der Säure soll nicht viel unter $68·5^0$ C. liegen. Als Korrektur für die von den Kristallen zurückgehaltene, kleine Menge Stearinsäure aus dem damit gesättigten Alkohol werden vom Rückstandsgewichte 0·005 g in Abzug gebracht.

Die Palmitinsäure läßt sich in einem Säuregemenge, welches nur aus Palmitinsäure und Stearinsäure besteht, unter Voraussetzung eines sehr genauen Arbeitens aus dem nach S. 216 bestimmten Molekulargewichte berechnen.

Diese Methode ist überdies noch in allen anderen Fällen verwendbar, wo zwei Säuren miteinander gemischt sind, deren Molekulargewichte nicht sehr nahe aneinander liegen.

m sei das durch Titration von mindestens 5 g der Fettsäuren gefundene, mittlere Molekulargewicht, m_1 das Molekulargewicht der einen Säure, x der Prozentgehalt der Mischung an dieser Säure, m_2 und y seien die entsprechenden Zahlen für die zweite Säure. Es ist dann

$$x + y = 100$$

[1]) Analyst 1896. 321.

$$\frac{x}{m_1} + \frac{y}{m_2} = \frac{100}{m}$$

und daraus

$$x = 100 \frac{m_1 (m - m_2)}{m (m_1 - m_2)}$$

und

$$y = 100 \frac{m_2 (m_1 - m)}{m (m_1 - m_2)}.$$

Hat man z. B. für 5 g eines Palmitin-Stearinsäuregemenges 37·75 ccm $^1/_2$-Normallauge verbraucht und daraus das mittlere Molekulargewicht $m = 264{\cdot}9$ berechnet, so ist, weil $m_1 = 284$, $m_2 = 256$

$$x = 100 \frac{284 (264{\cdot}9 - 256)}{264{\cdot}9 (284 - 256)} = 34{\cdot}08.$$

Das Fettsäuregemenge besteht demnach aus 65·92% Palmitinsäure und 34·08% Stearinsäure.

100 Teile Stearin enthalten somit:

34·08 Teile Stearinsäure und
65·92 „ Palmitinsäure.

Diese im Prinzipe sehr einfache Methode, welche zuerst von Hausamann und dann von Zulkowsky vorgeschlagen worden ist, gibt keine scharfen Resultate, indem man sich leicht durch die Rechnung überzeugt, daß eine ganz geringe Beimengung eines fremden Körpers, z. B. eines Kohlenwasserstoffes, schon bedeutende Differenzen veranlaßt, und daß ein Titrierfehler von nur 0·1 ccm Normallauge bei Anwendung von 5 g Substanz schon einen Fehler bis nahe an 3% gibt.

Dagegen ist das Verfahren bei Gegenwart geringer Mengen Ölsäure zur Bestimmung des Palmitinsäuregehaltes noch zulässig, da deren Molekulargewicht 282 von dem der Stearinsäure 284 nur wenig abweicht.

Auch der Schmelzpunkt, sowie der Erstarrungspunkt eines vollkommen ölsäurefreien Gemisches von Palmitinsäure und Stearinsäure gibt ein ungefähres Urteil über dessen Zusammensetzung, wie aus der folgenden, von Heintz[1]) gegebenen Tabelle hervorgeht:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 92. 295.

Stearinsäure in Prozenten	Palmitinsäure in Prozenten	Schmilzt bei	Erstarrt bei
100	0	69·2° C.	— ° C.
90	10	67·2 „	62·5 „
80	20	65·3 „	60·3 „
70	30	62·9 „	59·3 „
60	40	60·3 „	56·5 „
50	50	56·6 „	55 „
40	60	56·3 „	54·5 „
32·5	67·5	55·2 „	54 „
30	70	55·1 „	54 „
20	80	57·5 „	53·8 „
10	90	60·1 „	54·5 „
0	100	62·0 „	— „

Sind Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure mit einander gemischt, so kann man aus der Jodzahl und dem mittleren Molekulargewichte m die Prozentgehalte an allen drei Säuren bestimmen.[1]) Bedeutet O den aus der Jodzahl berechneten Ölsäuregehalt, x und y die Prozentgehalte an Stearinsäure und Palmitinsäure, so ist

$$x + y = 100 - O$$

$$\frac{x}{284} + \frac{y}{256} + \frac{O}{282} = \frac{100}{m}$$

und daraus

$$x = \frac{m\,(1001100 - 923\,O) - 256281600}{987\,m}.$$

Für die Kerzenfabrikation ist das Verhältnis der festen Fettsäuren (Stearin) zu den flüssigen (Elaïn) besonders wichtig. Zur raschen Beurteilung desselben wird eine Schmelzpunkts- oder besser noch eine Erstarrungspunktsbestimmung vorgenommen und das Resultat mit Tabellen verglichen, welche zu diesem Zwecke auf empirischem Wege ausgearbeitet worden sind und die Schmelz- oder Erstarrungspunkte für alle Verhältnisse von Stearin und Elaïn enthalten. Die für ein Fett, z. B. Talg, gefundenen Zahlen sind dabei nicht ohne weiteres auf ein anderes Fett, z. B. Palmöl, anwendbar, weil nicht nur das Verhältnis der festen Fettsäuren zur Ölsäure, sondern auch das der Stearinsäure zur Palmitinsäure variiert und ferner minimale, bei den anderen Untersuchungen zu vernachlässigende Beimengungen schon bedeutende Abweichungen in den Schmelz- und Erstarrungspunkten geben. (Vergl. Talg und Palmöl.)

---

[1]) Leopold Mayer, Chem.-Ztg. 8. 1667.

7. Bestimmung der einzelnen ungesättigten Fettsäuren in Mischungen von solchen.

Eine sichere, quantitative Bestimmung von flüssigen, ungesättigten Fettsäuren in einer Mischung von mehr als zwei solchen Fettsäuren ist nach dem heutigen Stande der Wissenschaft nicht möglich.

Es wäre wohl theoretisch denkbar, beispielsweise in einer Mischung von drei ungesättigten Fettsäuren von bekanntem Molekulargewichte und bekannter Jodzahl die Mengen der drei Fettsäuren zu berechnen, nachdem das mittlere Molekulargewicht und die Jodzahl des Fettsäuregemisches bestimmt worden sind, von praktischem Werte wird aber das Resultat einer solchen Berechnung in der großen Mehrzahl der Fälle darum nicht sein können, weil die mittleren Molekulargewichte der wichtigsten, ungesättigten Fettsäuren (der Ölsäure, Linolsäure und der beiden Linolensäuren) so wenig voneinander verschieden sind, daß selbst die kleinsten Analysenfehler, welche nie ausgeschlossen werden können, einen höchst bedeutenden Einfluß auf das Resultat ausüben werden. Außerdem würde die Gegenwart von selbst sehr geringen Mengen von Verunreinigungen, wie z. B. Kohlenwasserstoffen, bewirken, daß die Berechnung gänzlich unrichtige Resultate ergibt.

Das Mengenverhältnis von nur zwei ungesättigten Fettsäuren mit bekannten, nicht zu wenig voneinander verschiedenen Jodzahlen in einer Mischung läßt sich aus der Jodzahl des Gemenges mit ziemlicher Genauigkeit berechnen.

Wenn nämlich x und y die Mengen der beiden zu bestimmenden Fettsäuren und i_1 und i_2 ihre bekannten Jodzahlen bedeuten, so wird

$$x + y = 100$$

und

$$\frac{x\,i_1}{100} + \frac{y i_2}{100} = J$$

gesetzt werden können, wobei unter J die Jodzahl der Mischung verstanden ist.

Hieraus ergibt sich

$$x = \frac{100\,i_2 - 100\,J}{i_2 - i_1}.$$

Twitschell[1]) trennt die Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren in der Weise in Fraktionen, daß er die heiße, alkoholische

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1895. 515.

Lösung derselben bei 15° C. und 0° C. stehen läßt, wobei partielle Abscheidungen von Bleiseifen eintreten. Von den diesen Fraktionen entsprechenden Fettsäuren werden die Jodzahlen ermittelt, und aus diesen Schlüsse auf die prozentische Zusammensetzung gezogen. Da die nach diesem Verfahren durchgeführte Untersuchung der Schweinefettsäuren keine sehr wahrscheinlichen Resultate ergab, so kann von der eingehenden Beschreibung dieses Verfahrens hier abgesehen werden.

K. Farnsteiner[1]) hat verschiedene Versuche zur Trennung von ungesättigten Fettsäuren voneinander durchgeführt. Wenn auch diese Versuche zu einer sicheren, quantitativen Bestimmung der einzelnen ungesättigten Fettsäuren in Mischungen von solchen nicht führten, so bieten sie doch einiges Interesse und müssen aus diesem Grunde hier besprochen werden.

Die drei den Versuchen von Farnsteiner zugrunde liegenden Ideen waren die folgenden:

1. Die Ölsäure und ihre Homologen in Mischungen mit anderen ungesättigten Fettsäuren möglichst quantitativ in Elaïdinsäure und ihre Homologen überzuführen, und eine Trennung dieser Säuren von den anderen durch die geringere Löslichkeit der Bleisalze dieser Säuren in Benzol zu bewerkstelligen.

Die größte Ausbeute (87—90 %) an Fettsäuren der Elaïdinsäurereihe (d. h. an Fettsäuren mit in Äther und Benzol unlöslichen Bleisalzen) wurde unter diesen Versuchen durch direkte Behandlung der Fettsäuren mit der das Stickstoffdioxyd liefernden Salpetersäure (z. B. nach Finkener) erhalten. Reines, aus Stickoxyd und Sauerstoff hergestelltes Stickstoffdioxyd lieferte (bei Verwendung von 20—25 ccm von 10°—20° C. pro 1 g Ölsäure) 82—86 % reiner Elaïdinsäure. Gemische mit Linolsäure benötigen größere Mengen von Stickstoffdioxyd.

2. Versuch zur Trennung der Ölsäure von den stärker ungesättigten Fettsäuren (der Linolsäure und den Linolensäuren), gegründet auf der geringen Löslichkeit des Barytsalzes der Ölsäure in einer kalten Mischung von 95 % Benzol und 5 % 95 %igem Alkohol. In dieser Mischung löst sich der ölsaure Baryt wohl in der Wärme auf, bei 11° C. verbleiben jedoch nur 0·015 g des Salzes in dem Lösungsmittel gelöst. Die Barytsalze der angeführten, stärker ungesättigten Fettsäuren bleiben unter gleichen Verhältnissen in der Benzol-Alkoholmischung völlig gelöst. Durch Trennung der festen Fettsäuren von den flüssigen nach der Bleiseifenmethode und der Ölsäure von den stärker un-

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1899. 1.

gesättigten Fettsäuren nach dem angeführten Verfahren fand Farnsteiner in

	Feste Fettsäuren	Ölsäure	Stärker ungesättigte Fettsäuren
Olivenöl	9·95 %	70·9 %	14·9 %
Erdnußöl	nicht bestimmt	44·5 %	30·3 %
Schweinefett	42·2 %	39·2 %	13·9 %
Kakaobutter	59·7 %	31·2 %	6·3 %

Von diesen Resultaten fallen besonders die hohen Gehalte an stark ungesättigten Fettsäuren auf, welche mit den Jodzahlen der Fette nicht im Einklange stehen.

3. Nachdem bereits früher Hehner und Mitchell Versuche angestellt hatten, Linolensäuren in Form ihres Hexabromids von anderen flüssigen Fettsäuren zu trennen, hat K. Farnsteiner die verschiedene Löslichkeit der Bromide einiger ungesättigter Fettsäuren zur Trennung derselben benutzt. Zur Bromierung wurden die in Chloroform gelösten Säuren (1 g Säure in 10 ccm Chloroform) mit Brom im Überschuß bei Zimmertemperatur versetzt und das Lösungsmittel und der Bromüberschuß verdampft. Der Rückstand wurde mit Petroläther aufgenommen, die petrolätherische Lösung blieb über Nacht stehen und wurde nach mehrstündiger Kühlung durch Eis filtriert und mit gekühltem Petroläther nachgewaschen. Das Linolsäuretetrabromid verbleibt unter diesen Verhältnissen im unlöslichen Rückstande. Den Schmelzpunkt des Linolsäuretetrabromids gibt Farnsteiner wie Hazura zu 114° C. an. Wenn man Brom in großem Überschusse auf Linolsäuretetrabromid einwirken läßt, so bilden sich Bromprodukte (vermutlich Substitutionsprodukte), welche in Petroläther löslich sind. Aus diesem Grunde ist ein größerer Bromüberschuß beim Bromieren möglichst zu vermeiden.

Zur Bestimmung von Linolsäure in Fetten mit Hilfe des Bromierungsverfahrens empfiehlt Farnsteiner bei festen Fetten und solchen flüssigen Fetten, welche viel Ölsäure enthalten, erst die festen Fettsäuren nebst der Ölsäure als Barytsalze in benzolalkoholischer Lösung abzuscheiden, wodurch die zu bromierenden Säuren an Linol- und Linolensäuren angereichert werden.

Nach dem Bromierungsverfahren wurden gefunden:

in Cottonöl . .	17·3—18·2 %	Linolsäure	(Schmelzp. des Bromids 113—114° C.)
„ Sesamöl . .	12·6 „	„	(„ „ „ 109—111 „)
„ Erdnußöl .	6 „	„	(„ „ „ 113·5 „)

Bei Olivenöl ergab sich neben dem bei 113° C. schmelzenden Bromid noch ein unlöslicher Rückstand, wahrscheinlich Linolen-

säurehexabromid. Aus Rüböl wurde kein Tetra-, sondern nur ein Hexabromid erhalten. Im Senföle wurden 4·5 % Linolsäure und 4 % Linolensäure gefunden. In der Butter ließ sich keine Linolsäure, aber mit großer Wahrscheinlichkeit Linolensäure, und im Schweinefett wenig Linolsäure und wahrscheinlich auch Linolensäure nachweisen. Auch im Rindertalg soll sich die letztere Säure finden.

Die vorstehend angeführten Versuchsergebnisse bedürfen noch sehr der Bestätigung.

8. Oxyfettsäuren.

Fahrion[1]) hat mit oxydiertem Leinöl versucht, eine Trennung der Oxyfettsäuren von den übrigen Fettsäuren auf die Unlöslichkeit der Oxyfettsäuren in Petroläther zu gründen.

3—5 g des Fettes werden mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol abgedampft, die Seife in 50—70 ccm siedenden Wassers gelöst und mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Nach dem Erkalten wird mit 100 ccm nicht über 80° C. siedenden Petroläthers ausgeschüttelt und die beiden Schichten trennen gelassen. Die wäßrige Schichte wird abgelassen, und die in Petroläther unlöslich hinterbleibenden Oxyfettsäuren werden mit Petroläther gewaschen, in warmem Alkohol gelöst, der Alkohol abgedampft und der Rückstand bei 100°—105° C. getrocknet und gewogen.

Eine derartige Trennung ist jedoch nur bei denjenigen Oxyfettsäuren möglich, bei welchen die obige Voraussetzung (Unlöslichkeit in Petroläther) wirklich zutrifft. Dies ist beispielsweise der Fall für Oxystearinsäure und Dioxystearinsäure, welche in kaltem Petroläther nur sehr wenig löslich sind, es ist jedoch nicht der Fall bei Ricinolsäure, deren Löslichkeit in Petroläther eine nicht unbedeutende ist.

Aus der Acetylzahl läßt sich unter den Voraussetzungen, daß die acetylierten Fettsäuren keine Anhydride enthalten, und daß das Fettsäuregemenge nur eine Oxyfettsäure von bekanntem Molekulargewichte M enthält, der näherungsweise Gehalt derselben in einfacher Weise berechnen.[2])

Es sei

ξ der Prozentgehalt der nicht acetylierten Fettmasse an durch Acetyl ersetzbarem Wasserstoff,

α die Anzahl der durch Acetyl ersetzbaren Wasserstoffatome,

---

[1]) Chem.-Ztg. 1891.

[2]) Benedikt, Monatshefte für Chemie 1890. 95.

X deren Prozentgehalt an einer Oxysäure vom Molekulargewicht M,
c die reine Acetylzahl,
b diejenige Menge Wasserstoff, welche dem in Prozenten ausgedrückten Acetylgehalt in der acetylierten Probe äquivalent ist.

Aus 100 Teilen der nicht acetylierten Substanz entstehen $100 + 42\,\xi$ Teile acetylierter Substanz, da Acetyl C_2H_3O das Äquivalent 43 hat und somit die Gewichtsvermehrung für jedes Prozent Wasserstoff $43 - 1 = 42$ beträgt.

Daraus folgt

$$\xi : b = 100 + 42\,\xi : 100$$

$$\xi = \frac{100\,b}{100 - 42\,b} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Da die Acetylzahl die zur Abspaltung des Essigsäurerestes notwendige Menge Kalihydrat in Zehntelprozenten angibt, so ist die dem Acetyl entsprechende Wasserstoffmenge

$$b = \frac{c}{10} : 56{\cdot}1 = \frac{c}{561}.$$

Ferner ist

$$X = \frac{\xi}{a} M \text{ und } \xi = \frac{a\,X}{M}.$$

Setzt man diese Werte in Formel 1 ein, so erhält man

$$X = \frac{100\,c\,M}{a\,(56100 - 42\,c)} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Beispiel. Ein oxystearinsäurehaltiges Fettsäuregemisch zeige die Acetylzahl 30. Das Molekulargewicht der Oxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_3$ ist 300, und da $a = 1$, ist

$$X = \frac{100 \cdot 30 \cdot 300}{56100 - 42 \cdot 30} = 16{\cdot}41\,^0/_0.$$

Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate dürften jedoch in vielen Fällen nicht ganz exakt sein,[1] da die Acetylsäurezahlen oxyfettsäurehaltiger Gemische meist niedriger gefunden werden, als es der Theorie entspricht. Ricinusöl hat z. B.:

---

[1]) Chem.-Ztg. 1890. 14. No. 51.

Acetylsäurezahl	142·8
Acetylverseifungszahl	296·2
Acetylzahl	153·4.

Die Verseifungszahl der nicht acetylierten Säuren ist 177·4, es findet somit eine Erniedrigung der Säurezahl um 177·4 — 142·8 = 34·6 statt, welche durch die Erhöhung des Molekulargewichtes infolge des Eintrittes der Acetylgruppe nicht vollständig gedeckt wird. Für reine Acetylricinusölsäure wären die Zahlen nämlich:

Acetylsäurezahl	165
Acetylverseifungszahl	330
Acetylzahl	165.

Zur quantitativen Bestimmung des Ricinusöles in Fettgemischen erscheint dies irrelevant, da die empirisch ermittelte Acetylzahl für reines Ricinusöl (153,4) in Rechnung gezogen wird. Will man hingegen den Oxyfettsäuregehalt einer Mischung bestimmen, so könnten bei Befolgung dieser Berechnungsweise möglicherweise nicht unbeträchtliche Fehler entstehen. Sieht man sich nach einem plausibeln Erklärungsgrund für das starke Herabgehen der Säurezahl um, so liegt zunächst die Annahme nahe, daß derselbe in der Bildung von inneren Anhydriden liegt. Da Fettsäuren, welche keine Hydroxylgruppen enthalten, stets gleiche Säure- und Acetylsäurezahl haben, ist die Bildung von Anhydriden aus zwei Molekülen von der Formel HO — R — CO — O — CO — R — OH so gut wie ausgeschlossen. Die Anhydride können daher nur laktonartiger Natur sein, also der Formel $R<^{O}_{COO}>$ entsprechen. Eine Mischung von viel Acetyloxyfettsäure mit wenig Anhydrid wird aber nahezu dieselbe Acetylzahl liefern, wie die reine Acetyloxysäure, da die Acetyl-, respektive die Ätherzahlen für beide Verbindungen selbst nicht allzuweit differieren. Acetylricinusölsäure und Ricinusölsäureanhydrid geben z. B. folgende Zahlen:

	Acetylricinusölsäure	Anhydrid
Säurezahl	165·0	0
Verseifungszahl	330·0	200·3
Acetylzahl	165·0	200·3.

Die Acetylsäurezahl des Ricinusöles fanden wir zu 142·8, während sie nach der Rechnung ca. 168 sein sollte, es wären demnach ca. 15 % der Ricinusölsäure der Acetylierung entgangen und anhydrisiert worden.

Eine Mischung von 85 T. Acetylricinusölsäure und 15 T. Ricinusölsäureanhydrid hätte die Acetylzahl

$$\frac{85}{100} \cdot 165 + \frac{15}{100} \cdot 200 = 170{\cdot}25,$$

reine Acetylricinusölsäure die Acetylzahl 165. Der Fehler bei der Berechnung würde demnach 3·2 % von dem Gehalte des Fettes an Ricinusölsäure betragen, eine Differenz, welche hier gewiß zulässig ist. Nimmt man die Anhydridbildung als erwiesen an, so kann die Menge des Anhydrids übrigens aus der Acetylzahl und Acetylsäurezahl erschlossen und mit in Rechnung gezogen werden, so daß auch diese Differenz vollständig verschwindet.

Der Vollständigkeit halber seien hier noch die Versuche Lidoffs[1]) erwähnt, welcher zur Bestimmung der Oxyfettsäuren in Fetten diese mit reinen Fettsäuren, z. B. Palmitinsäure oder Stearinsäure, in gewogenen Mengen erhitzte und dadurch die Esterifizierung der Hydroxylgruppen erzielte. Von den erhitzten Gemengen wurde die Säurezahl ermittelt, welche natürlich niedriger war, als vor der Esterifizierung. Um eine etwaige Erniedrigung der Säurezahl selbst in die Berechnung einbeziehen zu können, wurde in einem blinden Versuche die Fettsäure durch die gleiche Zeit auf dieselbe Temperatur erhitzt wie das Gemenge. Aus dem Rückgang der Säurezahl konnten Schlüsse auf die Menge der vorhandenen Oxyfettsäuren gezogen werden. Lidoff selbst erklärt jedoch dieses Verfahren für quantitative Zwecke als nicht geeignet, da unter verschiedenen Versuchsbedingungen sich sehr verschiedene Erniedrigungen der Säurezahlen ergaben. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß bei Verwendung der Fette zu diesen Versuchen für den Fall der Gegenwart von Diglyceriden auch die Möglichkeit vorhanden ist, daß die freie Hydroxylgruppe des Glycerins esterifiziert wird.

9. Laktone.

In einigen Produkten der Fettindustrie, namentlich im Türkischrotöl und im Stearin, welches nach v. Schmidts Verfahren dargestellt wurde, ist Stearolakton, das innere Anhydrid der γ-Oxystearinsäure, in beträchtlicher Menge enthalten. Seine Bestimmung in Fetten oder Fettsäuregemischen kann maßanalytisch oder gewichtsanalytisch erfolgen.[2])

Maßanalytische Bestimmung des Stearolaktons. Bei den aus einem Fett nach S. 86 abgeschiedenen, unlöslichen Fett-

[1]) Rev. üb. d. Fett-Ind. 1900. 163.
[2]) Benedikt, Monatshefte für Chemie 11. 71.

säuren ist in den meisten Fällen die Verseifungszahl gleich der Säurezahl und somit die Ätherzahl gleich Null. Sind dem Säuregemisch aber laktonartige Anhydride beigemengt, welche durch Alkalien zwar in die Salze der entsprechenden Oxysäuren übergeführt werden, sich aber sofort zurückbilden, wenn die Salze durch Säuren zerlegt werden, so kommt auch den „unlöslichen Fettsäuren" noch eine Ätherzahl zu, und man kann aus dieser den Laktongehalt berechnen.

Da diese Ätherzahl nicht verschwindet, wenn man die Fettsäuren mit überschüssiger Lauge verseift und durch Säuren wieder abscheidet, ist sie „konstante Ätherzahl" und die zugehörige Säure- und Verseifungszahl „konstante Säurezahl" und „konstante Verseifungszahl" genannt worden.

Die konstante Verseifungszahl eines Fettsäuregemisches sei 190, die konstante Säurezahl 140, die konstante Ätherzahl demnach 50 Reines Stearolakton hat die Ätherzahl 198·9, folglich enthält die Substanz $5000:198{\cdot}9 = 25{\cdot}13\,\%$ Stearolakton.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Stearolaktons. 10—100 g des Fettes oder Fettsäuregemisches werden mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge verseift, mit etwas Wasser verdünnt und zur Entfernung unverseifbarer Beimengungen mehrmals mit Petroleumäther extrahiert.

Die mit Petroleumäther extrahierte, stark alkalische, weingeistige Seifenlösung wird mit heißem Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols eingedampft. Die aufschwimmende Fettschichte wird abgehoben, mit Wasser gewaschen und nun auf das genaueste mit Natronlauge neutralisiert, da schon der geringste Überschuß einen Teil des Anhydrides verseifen und damit der nachfolgenden Extraktion entziehen würde. Zu diesem Zwecke wird die ganze Substanz in 500 ccm Weingeist gelöst, davon 50 ccm abgemessen, mit Phenolphtaleïn versetzt und mittels einer Bürette mit einer verdünnten, nicht titrierten Natronlauge bis zur beginnenden Rotfärbung versetzt. Aus der für 50 ccm verbrauchten Anzahl Kubikcentimeter rechnet man die für die restlichen 450 ccm notwendige Menge Natronlauge und kann nun den größten Teil derselben unter Umrühren auf einmal zufließen lassen und nur zum Schluß tropfenweise zu Ende titrieren. 50 ccm verbrauchten z. B. 39·4 ccm Lauge, somit waren für den Rest $9 \times 39{\cdot}4 = 354{\cdot}6$ ccm notwendig. Man konnte somit nach Vereinigung der beiden Partien 340 ccm auf einmal zufließen lassen und sodann vorsichtig zu Ende titrieren. Die Flüssigkeit wird nun in gewöhnlicher Weise mit Petroleumäther extrahiert und der

Extrakt nach dem Verdampfen des Äthers und Trocknen gewogen. Endlich kann man noch die Verseifungszahl des Rückstandes bestimmen, dessen Säurezahl und Jodzahl gleich Null sein muß.

Der Stearolaktongehalt kann ferner aus der Acetylzahl berechnet werden, wenn die Gegenwart anderer, acetylierbarer Körper ausgeschlossen ist.

10. Glycerin.

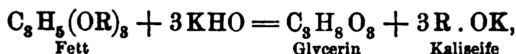
Der Glyceringehalt eines Fettes, oder richtiger die Glycerinausbeute, welche ein Fett liefert, kann nach verschiedenen Methoden bestimmt werden. Nach den älteren wird das Glycerin in Substanz in mehr oder weniger reinem Zustande aus dem Fette abgeschieden (*Chevreul*). Diese Methoden sind zum qualitativen Nachweise des Glycerins *sehr gut* geeignet, indem das Produkt mittels der auf S. 41 ff. beschriebenen Reaktionen auf Glycerin geprüft werden kann. Zur quantitativen Bestimmung sind sie jedoch unbrauchbar, da sie stets zu niedrige Zahlen liefern, was seinen Grund zumeist in der, wenn auch geringen, Flüchtigkeit des Glycerins bei 100° C. hat. Die Methode von *David*,[1]) welche diese Fehlerquelle vermeidet, gibt ebenfalls meist zu niedrige Glycerinausbeuten, weil die Verseifung mit Barythydrat selten vollständig ist.

Die Glycerinbestimmung durch Titrieren mit Ätzkali gibt sehr gute Resultate, wenn das Fett ganz frei von wachsartigen Bestandteilen ist. Auch das von *Benedikt* und *Zsigmondy* angegebene Verfahren, welches in allen Fällen anwendbar ist, das Acetinverfahren von *Benedikt* und *Cantor* (s. Rohglycerin, Abschn. XI) und das *Hehner*sche Bichromatverfahren geben befriedigende Zahlen.

a) Glycerinbestimmung durch Titration mit Ätzkali und unter Anwendung von Natriumalkoholat.

Diese Methode ist eine Anwendung des von *Köttstorfer* zur Unterscheidung der Fette vorgeschlagenen Verfahrens (S. 172).

Bei der Verseifung eines Neutralfettes mit Ätzkali sind 3 Moleküle Kalihydrat einem Molekül Glycerin äquivalent. Bezeichnet R ein beliebiges Fettsäureradikal, so besteht die Gleichung:



$$\underset{\text{Fett}}{C_3H_5(OR)_3} + 3\,KHO = \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} + \underset{\text{Kaliseife}}{3\,R\,.\,OK},$$

[1]) Compt. rend. 94. 1477.

somit entsprechen 168·3 g Kalihydrat 92 g Glycerin oder 1 g Kalihydrat 0·54664 g Glycerin.[1])

Man hat somit die Ätherzahl d, das ist die Differenz der Verseifungszahl und der Säurezahl zu bestimmen und hat dann

$$G = 0{\cdot}054664\, d.$$

Diese indirekte Methode der Glycerinbestimmung gibt natürlich nur dann gute Resultate, wenn die Ätherzahl Triglyceriden allein zukommt. Bei Gegenwart von Estern der Wachsalkohole wird beispielsweise dieses Verfahren nicht anwendbar sein.

Ein zweites, titrimetrisches Verfahren zur Glycerinbestimmung in Fetten wurde von Henrik Bull[2]) auf die Tatsache gegründet, daß sich bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Fette Natriumglycerat bildet. Bull verfährt folgendermaßen:

Circa 3 g des Fettes werden abgewogen, mit 3 ccm doppelt normalem Natriumalkoholat durchgeschüttelt und etwa $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade auf 70° C. erwärmt. Hierauf läßt man abkühlen, setzt 25 ccm trockenen Äther zu, schüttelt abermals durch und füllt das 50 ccm fassende Gefäß (Bull bedient sich zu diesem Verfahren eigener, graduierter Gefäße, welche ziemlich hoch sind), mit Äther bis zur Marke auf. Nach dreistündigem Stehen hat sich das Natriumglycerat zu Boden gesetzt und die Flüssigkeit darüber ist klar. Das Erwärmen der Lösung auf 70° C. ist zu empfehlen, weil dadurch ein nachträgliches, durch Seifenbildung bewirktes Gelatinieren der ätherischen Lösung vermieden wird. Von der klaren Lösung werden nun 25 ccm abpipettiert, 10 ccm Alkohol und einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zugesetzt und mit $^1/_{10}$-normaler Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Der in dem Gefäße verbliebene Rest wird in gleicher Weise abtitriert. Die Menge des Glycerins ergibt sich aus der Differenz der verbrauchten Kubikcentimeter $^1/_{10}$-normaler Salzsäure durch Multiplikation mit 0·0092. Bull fand nach dieser Methode in:

Waltran mit der Säurezahl 3·6 und der Verseifungszahl 188·3 . . 9·5—9·69% Glycerin bei 4 Bestimmungen,

Arctic Spermoil mit der Säurezahl 3·4 und der Verseifungszahl 121·5 . . 1·72—1·77% Glycerin bei 2 Bestimmungen und in

Haakjärringtran mit der Säurezahl 2·6 und der Verseifungszahl 148·5 . . 4·6—4·63% bei 2 Bestimmungen.

Unangenehm ist bei der Titration die oft auftretende Braunfärbung, welche das Erkennen des Indikators erschwert. Ein

---

[1]) Zulkowsky, Berliner Berichte 16. 1140. 1315.

[2]) Chem.-Ztg. 1900. 845.

weißes Spermöl ergab einmal eine braun gefärbte Reaktionsflüssigkeit. Man kann diesem Übelstande abhelfen, wenn man die klare, ätherische Lösung möglichst vom Glycerat abhebt, neuen Äther zufügt und abermals durchschüttelt und stehen läßt. Das zu verwendende Natriumalkoholat soll nahezu farblos sein. Färbt es sich beim Stehen braun, so ist dies ein Zeichen, daß Feuchtigkeit zugegen ist.

b) Glycerinbestimmung durch Oxydation mit Permanganat.

1 Molekül Glycerin liefert quantitativ genau je 1 Molekül Oxalsäure und Kohlensäure, wenn man Glycerin in stark alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Permanganat oxydiert:



$$C_3H_8O_3 + 3\,O_2 = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3\,H_2O.$$

Darauf begründet sich die Glycerinbestimmung von Benedikt und Zsigmondy,[1] deren Prinzip zuerst von Fox und Wanklyn[2] angegeben wurde. 2—3 g Fett werden mit Kalihydrat und ganz reinem Methylalkohol verseift, der Alkohol durch Abdampfen verjagt, der Rückstand in heißem Wasser gelöst, und die Seife mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dann erwärmt man, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben. Bei flüssigen Fetten setzt man zweckmäßig etwas hartes Paraffin hinzu, um die obenauf schwimmenden Fettsäuren bei dem nun folgenden Abkühlen, welches durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser bewirkt wird, zum Erstarren zu bringen. Man filtriert in einen geräumigen Kolben, wäscht gut nach, neutralisiert nach Zusatz eines Tropfens Methylorange mit Kalilauge und setzt noch 10 g Ätzkali hinzu. Dann läßt man bei gewöhnlicher Temperatur so viel einer ca. 5%igen Permanganatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist. Statt dessen kann man auch fein gepulvertes Permanganat eintragen. Sodann erhitzt man zum Kochen, wobei Manganhyperoxyd ausfällt und die Flüssigkeit rot wird, und setzt so viel, aber nicht mehr, wäßrige schweflige Säure hinzu, als zur vollständigen Entfärbung notwendig ist, wobei die Flüssigkeit noch stark alkalisch bleiben muß. Man filtriert durch ein glattes Filter von solcher Größe, daß es mindestens die Hälfte der ganzen Flüssigkeit auf einmal aufnehmen kann, und wäscht mit siedendem Wasser sehr gut aus. Die letzten Waschwässer sind häufig durch etwas Manganhyperoxyd getrübt,

[1]) Chem.-Ztg. 9. 975.
[2]) ibid. 9. 66.

diese Trübung verschwindet aber bei dem nun folgenden Ansäuern mit Essigsäure, indem die dadurch frei werdende, schweflige Säure zur Wirkung gelangt. Man erhält meist 600—1000 ccm Flüssigkeit, welche nun bis nahe zum Sieden erhitzt und mit 10 ccm einer 10—12 $^0/_0$igen Lösung von Chlorcalcium oder essigsaurem Kalk gefällt wird. Bei größerem Kalkzusatz fallen reichliche Mengen Gips aus, welche die Bestimmung ungenau machen. Der Niederschlag enthält außer oxalsaurem Kalk stets noch Kieselsäure. Man darf ihn deshalb nach dem Glühen nicht als reinen kohlensauren Kalk, beziehungsweise als Calciumoxyd ansprechen, sondern nimmt die Bestimmung des darin enthaltenen, oxalsauren Kalkes am besten mittels Titration, entweder mit Permanganat in saurer Lösung oder nach dem Glühen alkalimetrisch vor. Schlägt man den letzteren Weg ein, so löst man den geglühten Niederschlag in $^1/_2$-Normalsalzsäure und titriert unter Zusatz von Methylorange als Indikator mit $^1/_2$-Normalnatronlauge zurück. Der Titer der Salzsäure ist meist auf kohlensaures Natron gestellt; 106 Teile kohlensaures Natron entsprechen 92 Teilen Glycerin.

Allen[1]) führt die Oxydation mit Permanganat in gleicher Weise aus, reduziert dann mit Natriumsulfit und bringt die heiße Flüssigkeit samt dem Niederschlag in einen 500 ccm Kolben. Derselbe wird unter Rücksichtnahme auf das durch den Niederschlag und die Ausdehnung durch die Wärme vermehrte Volumen bis auf 15 ccm über die Marke mit heißem Wasser verdünnt und durch ein trockenes Filter gegossen, welches man nicht nachwäscht. 400 ccm des erkalteten Filtrates werden mit Essigsäure angesäuert und mit Chlorcalcium gefällt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen des Niederschlags durchstößt man das Filter und spült den Niederschlag in eine Porzellanschale. Der Trichterhals wird nun verschlossen, der Trichter mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, welche man nach einigen Minuten in die Porzellanschale ausläßt. Man fügt noch so viel Schwefelsäure hinzu, daß die Gesamtmenge 10 ccm beträgt, erwärmt auf 60° C. und titriert die Oxalsäure mit Permanganatlösung.

Zu diesem Verfahren ist noch folgendes zu bemerken:

Man verwendet zur Verseifung der Fette Methyl- und nicht Äthylalkohol, weil der letztere bei gewissen Konzentrationen und einem bestimmten Alkaligehalte der Lösung durch Permanganat in Oxalsäure übergeführt wird. Es entstehen dadurch Fehler, die um so größer sind, je mehr Alkohol die Seife beim Eintrocknen zurückgehalten hat. Bei wiederholtem Eindampfen unter Erneuerung

---

[1]) Commercial organic Analysis, London.

des Wassers, um die letzten Reste des Alkohols zu vertreiben, würde auch ein Teil des Glycerins verloren gehen.

Die Flüssigkeit, welche zur Oxydation gelangt, enthält außer dem Glycerin noch alle löslichen Fettsäuren, die in dem Fette enthalten waren. Diese Säuren geben aber bei der Oxydation mit Permanganat nach der oben gegebenen Vorschrift weder Oxalsäure, noch eine andere, durch Kalk in essigsaurer Lösung fällbare Säure, so daß ihre Gegenwart die Glycerinbestimmung nicht beeinflußt.

Dies ist auch für Buttersäure neuerlich konstatiert worden, welche nach Johnstone[1]) bei der Oxydation nahezu vollständig in Oxalsäure übergeführt werden soll. Nach Mangold liefert nämlich Buttersäure in stark alkalischer Lösung und bei anhaltendem Kochen allerdings Oxalsäure, bleibt aber bei Einhaltung der von Benedikt und Zsigmondy vorgeschriebenen Versuchsbedingungen unverändert.

Die Resultate fallen zu niedrig aus, wenn man so viel schweflige Säure zusetzt, daß die Flüssigkeit sauer wird, was bei einiger Vorsicht leicht zu vermeiden ist und überhaupt nicht eintreten kann, wenn man nach Allen mit Natriumsulfit reduziert.

Herbig[2]) hat das Verfahren noch wesentlich vereinfacht, indem er einen geringen Überschuß von Permanganat anwendet und mit Wasserstoffhyperoxyd reduziert.

Mangold[3]) hat Herbigs Vorschrift genau geprüft und bei Einhaltung des folgenden Ganges sehr zufriedenstellende Resultate erhalten. Das 0·2—0·4 g Glycerin enthaltende Filtrat von den Fettsäuren wird in einem Literkolben mit etwa 300 ccm Wasser und 10 g Kalihydrat versetzt, und hierauf in der Kälte unter Umschütteln so viel von einer 5%igen Kaliumpermanganatlösung zufließen gelassen, als der $1^1/_2$fachen, theoretischen Menge entspricht (somit auf 1 T. Glycerin 6·87 T. Kaliumpermanganat). Man läßt etwa $^1/_2$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und setzt dann unter Vermeidung eines größeren Überschusses Wasserstoffhyperoxyd hinzu, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Man füllt bis zur Marke an, schüttelt den Kolbeninhalt tüchtig durch und filtriert 500 ccm der Flüssigkeit durch ein trockenes Filter ab. Das Filtrat wird in einem Kochkolben $^1/_2$ Stunde lang erhitzt, um alles Wasserstoffhyperoxyd zu zerstören, auf etwa 60° C. abkühlen gelassen und nach Zusatz von Schwefelsäure mit Chamäleon titriert.

---

1) Chem. News 63. 11.
2) Inaug.-Dissert., Leipzig 1890.
3) Zeitschr. f. ang. Chem. 1891, Heft 13.

Die nachstehende Übersicht enthält die Vergleichung der Resultate einiger Glycerinbestimmungen, wie sie von von der Becke durch Wägen des in Substanz dargestellten Glycerins und von Benedikt und Zsigmondy durch Oxydation mit Permanganat erhalten worden sind, mit jenen Glyceringehalten, die sich aus den Verseifungszahlen berechnen.

Die Übereinstimmung zwischen den Verseifungszahlen und der Glycerinbestimmung mit Permanganat ist sehr zufriedenstellend, besonders, wenn man erwägt, daß die angeführten Verseifungszahlen nicht mit denselben Proben ermittelt sind, wie die Glycerinbestimmung mit Permanganat.

	a Verseifungszahl	b Glycerin aus a berechnet	c Glycerin Benedikt und Zsigmondy	d Glycerin v. d. Becke
Olivenöl . . .	191·8—203·0	10·49—11·10	10·15 10·38	6·41
Leinöl . . .	188·4—195·2	10·24—10·66	9·45 9·97	6·20
Kokosöl . . .	270—275	14·76—14·83	13·3 14·5	—
Talg	196·5	10·72	9·94 9·98 10·21	7·84
Kuhbutter . .	227	12·51	11·59	10·59

Das Benedikt-Zsigmondysche Verfahren zur Glycerinbestimmung in Fetten kann natürlich nur dann angewendet werden, wenn die Gegenwart von Substanzen, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Oxalsäure liefern, ausgeschlossen ist. Nach Hazura und Allen kann es z. B. zur Glycerinbestimmung in stark oxydiertem Leinöl und Leinölfirnis aus dem angeführten Grunde nicht benutzt werden (s. Leinölfirnis).

c) Glycerinbestimmung durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Diese Methode ist von Legler, Burghardt, Croß und Bevan und von Hehner empfohlen worden und gibt nach dem Letztgenannten Resultate, welche mit den nach dem Acetinverfahren erhaltenen gut übereinstimmen.

Hehner[1]) verwendet folgende Titerflüssigkeiten:

a) Kaliumbichromatlösung, welche 74·86 g Bichromat und 150 ccm Schwefelsäure im Liter enthält. Die Schwefelsäure wird zweckmäßig erst vor dem Gebrauche der Lösung zugesetzt. Der

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1889. 8. 4; The Analyst 12. 44.

Titer wird in gewöhnlicher Weise mit Eisendraht oder Ferroammoniumsulfat bestimmt.

b) Ferroammoniumsulfatlösung, welche ca. 240 g des Salzes im Liter enthält.

c) Kaliumbichromatlösung, welche zehnmal so stark verdünnt ist, als die erste.

Der Titer der Eisenlösung entspricht genau dem Titer der stärkeren Bichromatlösung, von welcher 1 ccm 0·01 g Glycerin entspricht.

Zur Glycerinbestimmung werden etwa 3 g Fett mit alkoholischem Kali verseift und auf ca. 200 ccm verdünnt. Die Seife wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Fettsäuren abfiltriert und gewaschen und das gesamte Filtrat in einem Becherglase auf die Hälfte eingekocht. Man fügt dann 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure, welche vorher etwas verdünnt worden war, und 50 ccm der stärkeren Bichromatlösung hinzu, erhitzt 2 Stunden bis nahe zum Sieden und titriert mit der Ferroammoniumsulfatlösung zurück, wobei man einen kleinen Überschuß anwendet. Dieser wird mit der zweiten, verdünnteren Bichromatlösung unter Anwendung von Ferridcyankalium als Indikator zurückgemessen.

F. Gantter[1]) bedient sich gleichfalls des Kaliumbichromates zur Oxydation von Glycerinlösungen und bestimmt nicht den Verbrauch an Kaliumbichromat, sondern auf gasvolumetrischem Wege die gebildete Kohlensäure. Zur Herstellung der Glycerinlösung nach seiner Vorschrift werden 5·184 g Fett mit 5 ccm Natronlauge (500 g Ätznatron auf 1 l) versetzt und bis zur Vollendung der Verseifung erwärmt. Die Seife wird in 30 ccm heißen Wassers gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure, welche in geringem Überschusse zugefügt wird, zerlegt. Alsdann wird erhitzt, bis die Fettsäuren klar geschmolzen sind, durch ein feuchtes Doppelfilter in ein 100 ccm Kölbchen filtriert, mit siedendem Wasser nachgewaschen und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt.

Von dieser Glycerinlösung werden 5—10 ccm zur Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure verwendet. 1 ccm Kohlensäure entspricht bei Verwendung obiger Fettmenge 0·5 % Glycerin.

d) Glycerinbestimmung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure.

Die Bestimmung des Glycerins durch vollständige Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zu Kohlen-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1895. 34. 421.

säure, welche in Natronkalkröhren oder einem Kaliapparate aufgefangen und gewogen wird, und Wasser wird ebenso wie das vorhergehend beschriebene Verfahren bei Gegenwart von anderen organischen Substanzen, welche in gleicher Weise oxydiert werden, zu hohe Resultate liefern. Sie wurde von Planchon und dann von Herbig[1]), Suhr[2]) u. a. vorgeschlagen. Bei dem Oxydationsverfahren von Benedikt und Zsigmondy wird die Genauigkeit der Resultate hingegen nur dann beeinträchtigt werden, wenn organische Verbindungen, welche in alkalischer Lösung zu Oxalsäure oxydierbar sind, zugegen sind.

e) Glycerinbestimmung nach dem Acetinverfahren.

Lewkowitsch[3]) gibt der Glycerinbestimmung nach dem Acetinverfahren (s. Rohglycerin) auch bei der Untersuchung von Fetten den Vorzug. Das Fett wird verseift, die Seife mit Schwefelsäure zersetzt, die Fettsäuren abfiltriert, das Filtrat mit Baryumkarbonat neutralisiert und konzentriert, bis die Hauptmenge des Wassers entfernt ist. Der Rückstand wird mit Ätheralkohol extrahiert, das Lösungsmittel vertrieben und das so gewonnene Rohglycerin acetyliert.

f) Glycerinbestimmung durch Verkohlung des Glycerins mit konzentrierter Schwefelsäure.

Laborde[4]) hat ein Verfahren zur Glycerinbestimmung auf die Verkohlung des Glycerins mit konzentrierter Schwefelsäure nach der Gleichung:



$$C_3H_8O_3 + H_2SO_4 = C_3 + SO_2 + 5\,H_2O$$

gegründet.

Zur Glycerinbestimmung in Fetten nach dieser Methode verfährt F. Jean[5]) wie folgt:

10 g Fett werden mit alkoholischer Natronlauge verseift, die Lösung verdampft und die Seife mit Wasser aufgenommen. Die Seifenlösung wird durch konzentrierte Zinksulfatlösung gefällt, ohne daß ein Überschuß des Fällungsmittels verwendet wird. Hierauf wird filtriert und mit siedendem Wasser nachgewaschen. Das das Glycerin enthaltende Filtrat wird mit 10 Tropfen Schwefel-

---

1) Inaug.-Dissert. 1890.
2) Inaug.-Dissert. 1892.
3) Chem.-Ztg. 1889. 659.
4) Ann. Chim. anal. appliq. 1899. 4. 76. 110.
5) Rev. Chim. ind. 1900. 11. 34; Chem.-Ztg. Rep. 1900. 73.

säure versetzt und in einem Kolben am Sandbade bis auf ca. 2—3 ccm abgedampft. Dem Rückstande werden 5—6 ccm konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt, wonach der Kolben mit einem Kautschukstöpsel, welcher ein Glasrohr von 50 cm Höhe eingesetzt enthält, verschlossen wird. Nun wird am Sandbade auf ca. 150° C. erhitzt, wobei die Masse schwarz wird und reichlich schweflige Säure entwickelt. Die Temperatur steigt hierbei bis gegen 200° C. Wenn die verkohlte Masse auf der Säure schwimmende Klümpchen bildet, entfernt man die Flamme, bringt in den Kolben 5 ccm verdünnte Salzsäure (1:1) und erhitzt am Sandbade abermals, bis sich weiße Dämpfe entwickeln. Hierauf läßt man erkalten, setzt ungefähr 100 ccm Wasser zu, erhitzt zum Kochen, filtriert durch ein glattes Filter und wäscht die zurückgebliebene Kohle mit heißem Wasser. Alsdann wird das Filter durchgestoßen, die Kohle mit heißem Wasser in eine Platinschale gespült, einige Tropfen Ammoniak zugegeben und der Wasserüberschuß am Sandbade abgedampft. Der Trockenrückstand wird bis nahe zur Rotglut erhitzt, wobei sich die kleine Menge von Ammonsalzen verflüchtigt, und dann gewogen. Wird das Gewicht der erhaltenen Kohle mit 2·56 multipliziert, so ergibt sich die vorhandene Glycerinmenge.

Nach Lewkowitsch[1]) findet bei diesem Verfahren beim Vertreiben der Ammonsalze ein teilweises Verbrennen der Kohle statt, wodurch zu niedrige Resultate erhalten werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß vielleicht eine Verbrennung der Kohle mit Chromsäure und Schwefelsäure (ähnlich wie bei der Kohlenstoffbestimmung im Roheisen) hier bessere Resultate ergibt.

11. Fettalkohole.

Die höheren Alkohole der Fettreihe (Cetylalkohol, Cerylalkohol etc.) werden meist nach den im folgenden Abschnitt beschriebenen Methoden zusammen mit den übrigen, unverseifbaren Bestandteilen isoliert und gewogen, und diese Mischung sodann auf ihren Gehalt an Fettalkoholen geprüft.

Man kann aber auch ein Maß für den Gehalt eines Fettes oder Wachses an diesen Alkoholen gewinnen, ohne diese Trennung vorzunehmen.

1. Methode. Man verseift etwa 10—20 g Substanz mit alkoholischer Kalilauge, oder bei Wachsarten besser nach Benedikt und Mangold mit wäßriger Lauge (s. Bienenwachs) und verfährt

[1]) The Analyst 1900. No. 299. 35.

sodann wie zur Abscheidung der Fettsäuren, indem man mit Wasser verdünnt, ansäuert, kocht, bis sich die Fettmasse klar abgeschieden hat, wäscht, filtriert und trocknet. Man hat nun eine Mischung von freien Fettsäuren, Fettalkoholen, möglicherweise auch von Kohlenwasserstoffen, deren Acetylzahl man bestimmt. Sind, wie dies meist der Fall ist, keine Oxyfettsäuren vorhanden, so kann man aus der Acetylzahl direkt den Hydroxylgehalt, oder den Gehalt an im Hydroxyl befindlichen Wasserstoff der Alkohole berechnen. Ist nur ein Alkohol von bekanntem Molekulargewichte vorhanden, so läßt sich selbstverständlich auch die Quantität desselben bestimmen.

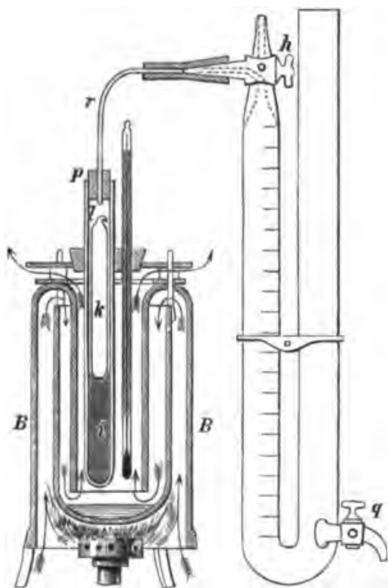


Fig. 51.

2. Methode. Dieses Verfahren wurde zuerst von C. Hell[1]) zur Molekulargewichtsbestimmung der Fettalkohole und dann von Buisine zur Prüfung von Bienenwachs angewendet. Es beruht darauf, daß 1 Mol. Fettalkohol beim Erhitzen mit Natronkalk 1 Mol. Fettsäure neben 2 Mol. Wasserstoff liefert, so daß man aus der auftretenden Gasmenge auf den Gehalt an Fettalkoholen schließen kann (S. 45).

Hell erhitzt die Substanz in einem Luftbad (Fig. 51), in welches mittels Kork das Rohr *i* und ein Thermometer eingesetzt sind. Die mit Natronkalk innig gemischte Substanz wird in das Rohr *i* eingefüllt, die Mischung mit etwas reinem Natronkalk bedeckt und dann, um das durch Erwärmung und Druckverminderung ausdehnbare Luftvolumen möglichst zu vermindern, eine an beiden Enden zugeschmolzene Röhre *k* eingeschoben. Die Röhre *i* wird hierauf mit dem Kautschukpfropfen *p*, durch welchen das Rohr *r* geht, verschlossen und das letztere mit einer ganz mit Quecksilber gefüllten und mit dem Dreiweghahn *h* verschlossenen Hofmannschen Gasbürette verbunden. Man bringt mittels des Hahnes *h* zuerst die Röhre *i* mit der äußeren Luft in Kommuni-

[1]) Liebigs Ann. 223. 269.

kation, beobachtet Barometerstand und Temperatur, stellt den Hahn so, daß die Röhre mit der Bürette in Verbindung steht, läßt einen Teil des Quecksilbers durch *q* abfließen und erhitzt so lange auf 300°—310° C., bis das Niveau der Quecksilbersäule konstant bleibt. Hierauf läßt man den Apparat bis zur Anfangstemperatur erkalten, stellt den ursprünglichen Druck durch Zugießen von Quecksilber wieder her, liest das Gasvolumen ab und reduziert es auf 0° C. und 760 mm Barometerstand. Das Gas wird entweder unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes feucht gemessen, oder man trocknet es, indem man das Rohr *i* länger wählt, und über die Luftverdrängungsröhre *k* noch eine Schicht stark geglühten Natronkalks bringt.

A. und P. Buisine[1]) haben konstatiert, daß die Reaktion nicht quantitativ ist, wenn man das Wachs direkt mit Kalikalk (1 T. Kali, 2 T. Kalk) erhitzt. Um eine bessere Mischung des Wachses mit dem Kali zu bewirken, schmilzt man das Wachs (2—10 g) zuerst in einem kleinen Porzellantiegel und fügt das gleiche Gewicht fein gepulverten Ätzkalis hinzu. Man rührt um und erhält beim Erkalten eine harte Masse, welche pulverisiert und mit 3 T. Kalikalk (auf 1 T. Wachs) innig gemischt wird.

Das Gemisch wird in eine Proberöhre oder einen kleinen birnförmigen Kolben eingefüllt und dieser in einen eisernen mit Quecksilber gefüllten Kessel eingesetzt. Der Deckel desselben enthält drei Öffnungen, durch die eine wird das die Substanz enthaltende Kölbchen, durch die zweite ein Thermometer mittels Kork eingesetzt. Die dritte trägt ein langes Eisenrohr zur Verdichtung der Quecksilberdämpfe.

Das Gas kann in dem Apparat von Hofmann aufgefangen werden. A. und P. Buisine benutzten die von Dupré angegebene Vorrichtung (Fig. 52). Mit Hilfe des die beiden Hähne *A* und *B* tragenden Gabelrohres kann man das Gas entweder von oben oder von unten in den Recipienten *E* eintreten lassen. Die Glasröhren haben ein enges Lumen, ohne gerade kapillar zu sein, das Kölbchen soll vom Gemisch fast erfüllt sein, damit sich so wenig Luft als möglich im Apparate befindet. Ist das Kölbchen gefüllt und mit *E* verbunden, so schließt man *A* und *B*, füllt *E* durch Heben der Flasche *F* vollständig an, bis Wasser nach *C* herausquillt, und schließt den Hahn *D*.

Nun wird *F* gesenkt, der Hahn *A* geöffnet und das Quecksilber erhitzt. Die Reaktion beginnt bei 180° C. Man steigert die Temperatur auf 250° C. und erhält sie zwei Stunden dabei.

[1]) Mon. Scient. 1890. 1127.

Wenn die Entwickelung im vollen Gang ist, schließt man *A* und öffnet *B*, worauf man das Fortschreiten, respektive das Aufhören des Prozesses verfolgen kann. Steigen keine Blasen mehr auf, so schließt man *B*, öffnet *A*, läßt vollständig erkalten, führt das Gas durch Heben der Flasche *F* und Öffnen von *D* in das kubizierte Rohr über, notiert Barometerstand und Temperatur und liest

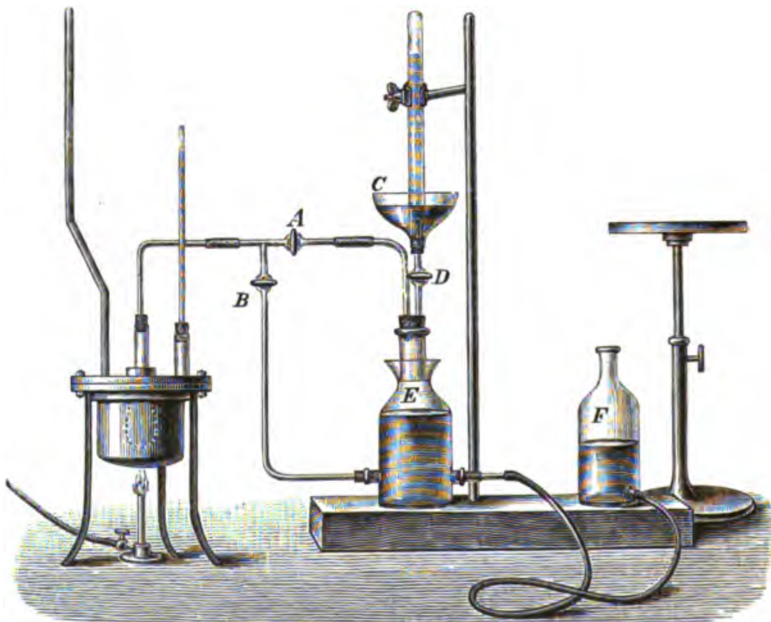


Fig. 52.

das Gasvolumen ab. Man reduziert auf 0° C. und 760 mm und bezieht auf 1 g Substanz.

Will man auf den Prozentgehalt an Myricylalkohol umrechnen, so hat man die Anzahl Kubikcentimeter Wasserstoff mit 0·984 zu multiplizieren.

Eine Steigerung der Temperatur bis 310° C. bewirkt keine Vermehrung des Gasvolumens. Doch soll man nicht über 250° C. gehen, weil sich vorhandene Ölsäure unter Wasserstoffentwicklung in Palmitinsäure verwandeln könnte.

VIII.

Nachweis und quantitative Bestimmung solcher fremder Beimengungen, welche in der Fettsubstanz gelöst oder mit ihr zusammengeschmolzen sind.

Wenn man von den Verunreinigungen absieht, welche durch die vorbereitenden Operationen des Filtrierens und Trocknens leicht entfernt werden können, so bleiben in erster Linie als mögliche Beimengungen der Fettsubstanz vornehmlich Paraffin, Ceresin und Mineralöle, Teeröle, Harzöle, Harz und Wachsarten übrig.

Von allen diesen Materialien ist nur das Harz nahezu vollkommen verseifbar, die Wachsarten sind es meist nur teilweise, indem sie gewöhnlich beträchtliche Mengen unverseifbarer Alkohole enthalten, Harzöle enthalten hingegen nur geringe Mengen verseifbarer Harzsäuren, während Paraffin, Mineralöle und gereinigte Teeröle vollständig unverseifbar sind.

Einige natürliche Fette enthalten ferner selbst schon geringe Mengen unverseifbarer Substanz in Form von Kohlenwasserstoffen oder häufiger von Cholesterin und Phytosterin.

Eine Vorprüfung durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Versetzen mit wäßrigem Ammoniak läßt an der auftretenden Trübung leicht erkennen, ob erheblichere Mengen unverseifbarer Substanzen vorhanden sind. Nach Holde[1]) führt man diese Vorprüfung verläßlicher in der Weise aus, daß man ein erbsengroßes Stück Kalihydrat mit 5 ccm absoluten Alkohols kocht, bis sich kein festes Alkali mehr am Boden befindet, 3—4 Tropfen Öl zusetzt, eine Minute kocht und mit 3—4 ccm Wasser versetzt. Bei

---

[1]) Mitt. a. d. k. techn. Versuchsanstalten Berlin 7. 75.

Gegenwart von unverseifbaren Bestandteilen (bis zu 1 %) entsteht noch eine deutliche Trübung.

Ferner ist zu demselben Zweck die von Geitel zur Prüfung von Fettsäuren auf Neutralfett vorgeschriebene Reaktion verwendbar (s. S. 87).

A. Bestimmung des Gehaltes an unverseifbarer Substanz.

1. Gewichtsanalytische Bestimmung.

Bei allen gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung des unverseifbaren Teiles wird die Masse zuerst dem Verseifungsprozesse unterworfen. Sehr schwer verseifbare Fette können dazu zuerst mit einem leicht verseifbaren zusammengeschmolzen werden. So vereinigt Rödiger selbst schon die auf einen Paraffinzusatz zu prüfenden Talgproben vor der Verseifung mit $^1/_8$ ihres Gewichtes Kokosöl.

a) Methoden, bei welchen die Substanz verseift, und das unverseifte Öl oder Paraffin direkt gewogen wird.

Verseift man ein mit Mineralölen oder anderen Kohlenwasserstoffen gemischtes Fett in gewöhnlicher Weise, verdünnt mit Wasser und verjagt den Alkohol unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers unter Erwärmen, so scheidet sich der größte Teil der Beimengungen an der Oberfläche aus und kann gewogen werden. Ein nicht unbedeutender Teil bleibt aber in der meist milchig trüben Flüssigkeit gelöst und entzieht sich somit der Bestimmnng. Die folgenden Methoden geben somit stets zu niedrige Resultate.

E. Geißler[1]) verseift in einem Kolben mit langem Halse, fügt Wasser hinzu und läßt in der Wärme stehen, bis sich das Unverseifte im Halse gesammelt hat, hebt es ab, spült die letzten Reste mit Äther heraus, gießt denselben zur Hauptmasse, verdunstet den Äther und wägt den Rückstand.

Dalican prüft fette Öle in der Weise, daß er 50 g derselben in einem 250—300 ccm fassenden Kolben auf 90° C. erhitzt, 40 g Alkohol, in welchem 40 g Ätznatron gelöst sind, zugibt und 40 Minuten kocht, dann zur siedenden Masse vorsichtig

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 114.

150 ccm Wasser hinzufügt, 50 Minuten kocht und in einen Scheidetrichter bringt. Wenn sich die Schichten getrennt haben, wird die Seifenlösung abgezogen, und das Öl abgegossen und gewogen.

b) Methoden, bei welchen die Seifenlösung mit Äther oder Petroleumäther extrahiert wird.

Man erhält weit genauere Resultate, als bei den unter a) beschriebenen Methoden, wenn man die Seifenlösung mit Äther oder Petroleumäther extrahiert.

Die Extraktion geschieht durch mehrmaliges Ausschütteln und Trennen der Schichten mittels des Scheidetrichters, wobei man die Auszüge durch Schütteln mit Wasser von in Lösung gegangener Seife befreit. Die von H. Schwarz,[1] Neumann[2]) u. a. konstruierten Extraktionsapparate für Flüssigkeiten haben sich in der Fettanalyse wenig bewährt.

Zur Wahl des Extraktionsmittels ist zu bemerken, daß unter gleichen Verhältnissen Petroleumäther dem Äther vorzuziehen ist, weil der letztere der wäßrigen Lösung größere Mengen Seifen entzieht als der erstere (Bolley, Perutz). Nur in Fällen, in welchen die unverseifbare Substanz etwa in Äther leichter löslich ist als in Petroläther, wird der erstere vorzuziehen sein. Die Löslichkeit von Seifen in Äther und selbst in Petroleumäther wird durch die Anwesenheit von Mineralölen etc. gesteigert, so daß es sich bei ganz genauen Untersuchungen empfiehlt, den Extrakt, also den nach dem Verdunsten des Äthers oder Petroleumäthers verbleibenden Rückstand, mit warmem Wasser zu schütteln und das ungelöst Gebliebene durch neuerliches Ausschütteln zu sammeln.[3]) Sollte der unverseifbare Anteil nach dem Behandeln mit etwas warmem Wasser eine alkalische Reaktion zeigen, so ist anzunehmen, daß noch Seife zugegen ist (Lewkowitsch).

Es kommt häufig vor, daß sich die Schichten nach dem Ausschütteln wäßriger Lösungen gar nicht oder nur sehr langsam voneinander trennen; um dies zu bewirken, setzt man der Flüssigkeit bei der Extraktion mit Äther am besten Glycerin zu, während man bei Verwendung von Petroleumäther die weingeistige Seifenlösung nach Zusatz von einem höchstens gleichen Volumen

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 368.
[2]) Berl. Ber. 18. 3061.
[3]) Vergl. z. B. Rödiger, Chem.-Ztg. 6. 118.

Wasser ausschüttelt. Sollte sich die abgetrennte Petrolätherschichte bei dem folgenden Waschen mit Wasser nicht rasch scheiden, so könnte das Waschen dieser Schichte auch mit einer Mischung von Wasser und Alkohol erfolgen[1]) (Hönig und Spitz). Jedenfalls jedoch empfiehlt es sich, bei Trennungen von Unverseifbarem von Seifenlösungen den Alkohol nicht in allzu reichlichem Maße und nur dann, wenn es unumgänglich notwendig ist, anzuwenden, da in diesem Falle die Gefahr, daß Seife von der Petroleumätherschichte aufgenommen wird, wächst. Gawalowski[2]) und Fahrion[3]) haben gezeigt, daß im allgemeinen sich eine ziemlich neutrale Seifenlösung vorteilhafter mit Petroläther ausschütteln läßt, als eine stark alkalische, weil der Petroläther von der letzteren mehr aufnimmt als von der ersteren. Fahrion fand außerdem, daß man auch beim Arbeiten in neutraler Lösung besonders dann Verluste erleidet, wenn in dem Fette viele Fettalkohole enthalten sind. In diesem Falle empfiehlt Fahrion, die trockene Seife mit Petroläther auszuschütteln (siehe unter c). Manchmal zeigen sich bei den Ausschüttlungen an der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten auch flockige Abscheidungen, welche, wie Lewkowitsch[4]) beim Wollfett gezeigt hat, von Seifen von Fettsäuren mit hohem Molekulargewichte herrühren, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, aber die Genauigkeit der Bestimmung des unverseifbaren Anteiles nicht alterieren.

Der zum Ausschütteln verwendete Petroleumäther soll keine über 85° C. flüchtigen Anteile enthalten. Nachdem das gewöhnliche käufliche Produkt meist sehr viele höher siedende Kohlenwasserstoffe enthält, muß es sorgfältig fraktioniert werden.

Von den Vorschriften zur Ausführung dieser Methode seien speziell die folgenden angeführt.

Allen und Thomson[5]) dampfen 5 g Öl in einer Schale mit 25 ccm alkoholischer Natronlauge (80 g Ätznatron im Liter) bis zum Festwerden ein, versetzen mit 50 ccm heißen Wassers, um die Seife zu lösen, bringen in einen Scheidetrichter von ca. 200 ccm Inhalt, spülen mit 20—30 ccm Wasser nach, lassen erkalten und schütteln mit 30—50 ccm Äther aus. Die Trennung der beiden Schichten wird durch Zusatz von etwas Alkohol beschleunigt, dann lassen sie die Seifenlauge abfließen, schütteln sie noch 2 bis 3 mal mit frischem Äther aus, waschen die vereinigten Auszüge

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1891. 565.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 26. 330.
[3]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 267.
[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1892. 136.
[5]) Chem. News 43. 267.

mit etwas Wasser, destillieren den Äther endlich ab und wägen den Rückstand.

Nitsche[1]) verseift 10 g Fett mit 7 g Ätznatron von 38° Bé und 30 g 90- bis 96 %igen Alkohols, setzt sodann 40 g Glycerin von 28° Bé hinzu und schüttelt mit 100 ccm Petroläther aus.

Nach Morawski und Demski[2]) werden 10 g des Öles in einem Kolben mit 50 ccm Alkohol versetzt und 5 g Kalihydrat hinzugefügt, welches in möglichst wenig Wasser gelöst wurde. Man erhitzt 1/2 Stunde am Rückflußkühler, verdünnt mit 50 ccm Wasser, kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser und schüttelt im Scheidetrichter mit Petroleumäther. Nachdem sich die beiden Schichten vollständig getrennt haben, wird die untere so vollständig als möglich abgezogen. Die Petroleumätherschichte wäscht man wiederholt mit Wasser, ohne jedoch dieses mit der abgezogenen Flüssigkeit zu vereinigen, und läßt endlich das Wasser so vollständig als möglich ab. Die petrolätherische Lösung läßt man nicht sofort in den gewogenen Kolben fließen, aus welchem der Petroleumäther abgetrieben werden soll, sondern in einen anderen, trockenen Kolben, an dessen Wänden sich die Wassertropfen sammeln. Gießt man nun erst den Petroleumäther aus diesem Zwischenkolben in den gewogenen, so bleibt das Wasser zurück. Die einmal behandelte Flüssigkeit wird in derselben Weise bis zur Erschöpfung mit Petroleumäther ausgezogen. Bei der Anwendung des Morawski und Demskischen Verfahrens zur Bestimmung des unverseifbaren Anteils in Knochenfetten erhielten A. A. Shukoff und P. J. Schestakoff[3]) zu niedrige Resultate, da nicht die ganze Menge des Cholesterins in den Petroläther ging, während sie nach dem Vorgange von Allen und Thomson zu hohe Resultate erhielten, weil Seife in die ätherische Lösung ging. Einwandfreie Resultate wurden bei Knochenfetten nach ihren Angaben nach dem folgenden Verfahren erhalten:

5 g Fett werden in einer kleinen Porzellanschale mit 25 ccm einer 8 %igen, alkoholischen Natronlauge zur Trockene verdampft, der Rückstand wird in 80 ccm destillierten Wassers gelöst, in einen Scheidetrichter gebracht und mit 80 ccm Äther ausgeschüttelt. Sollten sich die Schichten nicht trennen, so wird durch Zusatz von einer kleinen Menge Alkohol nachgeholfen. Nach dreimaliger Ausschüttlung wird die ätherische Lösung, ohne vor-

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 251. 335.
[2]) Dinglers Polyt. Journ. 258. 39.
[3]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 5 u. 21.

her gewaschen worden zu sein, verdampft, der Rückstand bis zur Alkalität mit Normalnatronlauge versetzt, und in Petroläther gelöst. Die Lösung wird durch ein trockenes Filter filtriert und eingedampft. Der so erhaltene, unverseifbare Rückstand ist aschefrei.

Gawalowski[1]) verfährt, um seifenfreie Ausschüttlungen zu bekommen, in folgender Weise:

10 Teile Fett werden mit Alkohol übergossen und mit ca. 2·5 Teilen Kalihydrat verseift, die Seife wird mit Wasser verdünnt, der größte Teil des Alkohols abgekocht und die Flüssigkeit erst mit Chlorcalciumlösung, dann so lange mit Natriumbikarbonat versetzt, bis die alkalische Reaktion nahezu verschwunden ist. Beim Aufkochen tritt die alkalische Reaktion infolge der Bildung von Natriumkarbonat wieder ein, doch ist dieses in Petroleumäther unlöslich und beeinträchtigt die Genauigkeit nicht.

Zweckmäßiger dürfte es wohl sein, die alkalische Seifenlösung direkt durch Einleiten von Kohlensäure zu neutralisieren und das gebildete Kaliumbikarbonat durch Aufkochen zu zersetzen.

c) Methoden, bei welchen die trockene Seife extrahiert wird.

Zur Extraktion trockener Seifen verwendet man Petroleumäther oder Chloroform. Äther würde dabei noch größere Mengen Seife lösen als beim Ausschütteln wäßriger Seifenlösungen.

Allen und Thomson haben in dieser Weise den unverseifbaren Teil verschiedener Fette genau bestimmt (s. S. 54 und 75). Ihr Verfahren ist das folgende:

10 g Substanz werden in einer Abdampfschale von 5 Zoll Durchmesser mit 50 ccm 8 %iger, alkoholischer Natronlauge unter beständigem Umrühren bis zum beginnenden Schäumen schwach gekocht, mit 15 ccm Methylalkohol versetzt und bis zur Lösung der Seife weiter erhitzt. Man fügt unter Umrühren in kleinen Partien 5 g Natriumbikarbonat und zuletzt 50—70 g geglühten, reinen Sandes hinzu, trocknet 20 Minuten im Wasserbade und extrahiert im Soxhletschen Apparate mit Petroleumäther, welcher vollständig unter 80° C. flüchtig ist. Man destilliert denselben zuletzt ab und wägt den Rückstand.

Finkener[2]) kocht zur Bestimmung von Mineralölen in fetten Ölen 10 g Öl 15 Minuten lang mit 50 ccm alkoholischer, nahezu normaler Natronlauge auf dem Wasserbade, fügt sodann behufs

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 26. 330.

[2]) Mitteil. d. k. techn. Versuchsanstalten in Berlin 4. 13.

Umwandlung des Ätznatrons in Natriumkarbonat 5 g trockenes Natriumbikarbonat hinzu und erwärmt in einer Metallschale auf dem Wasserbade unter Umrühren, bis der Alkoholgeruch verschwunden ist. Die warme Masse kommt in einen Glascylinder, wird nach dem Erkalten mit 300 ccm Petroleumäther übergossen und einige Zeit geschüttelt. Man filtriert die petrolätherische Lösung in einen trockenen Kolben, destilliert 150 ccm davon ab, spült auf ein Uhrglas, trocknet und wägt.

Zur Bestimmung des unverseifbaren Anteiles von Bienenwachs, Carnaubawachs und anderen Substanzen, welche Myricylalkohol enthalten, sind nach Allen die unter b) beschriebenen Methoden unbrauchbar, weil der Myricylalkohol nur sehr schwer in das Lösungsmittel geht. In solchen Fällen wird die Seife mit Essigsäure und Phenolphtaleïn genau neutralisiert, mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet, mit Sand gemischt und mit Petroleumäther wiederholt ausgekocht.

Der Extrakt darf beim Verbrennen nur Spuren von Asche hinterlassen, ein Beweis, daß keine Seife in Lösung gegangen ist. Diese Methode ist für unvermischte, tierische und vegetabilische Öle sehr gut brauchbar, gibt jedoch schlechtere Resultate, wenn Fette mit Mineralölen oder Harzölen gemischt sind, weil dann auch ein Teil der Seifen in den Petroleumäther geht.

Horn[1]) verwendet Chloroform als Extraktionsmittel, ebenso Grittner,[2]) welcher bei Gegenwart von viel Mineralöl vorher mit Salzsäure gereinigten Sand zumischt. Nach Horn nimmt Chloroform auch dann keine Seife auf, wenn freies Alkali vorhanden ist, der Zusatz von Bikarbonat ist sohin überflüssig.

Donath[3]) wandelt in einem für die Bestimmung von Paraffin in Stearinkerzen ausgearbeiteten Verfahren die Alkaliseifen vor der Extraktion zuerst in Kalkseifen (besser in Barytseifen) um.

6 g Substanz werden mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, und die Lösung mit Chlorcalcium (Chlorbaryum) gefällt. Wenn die Anwesenheit von viel Paraffin vermutet wird, so setzt man vorher etwas Natriumkarbonat hinzu, um den Niederschlag durch mitgefällten, kohlensauren Kalk pulveriger zu machen. Die Kalkseife, welche das Paraffin vollständig mitnimmt, wird auf dem Filter mit heißem Wasser gewaschen, was ohne jeden Verlust an Paraffin

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888. 458.

[2]) ibid.

[3]) Dinglers Polyt. Journ. 208. 305.

geschehen kann, bei 100° C. getrocknet, fein gepulvert und im Soxhletschen Apparate mit Petroleumäther extrahiert. Der Fehler übersteigt nicht 0·3 % vom zugesetzten Paraffin.

Herbig und v. Cochenhausen bedienen sich zur Trennung des unverseifbaren Anteiles von den Kalkseifen der Extraktion mit Aceton.

2. Maßanalytische Bestimmung.

Nach Lacombe.[1]) Die Frage, ob ein bekanntes Fett mit unverseifbaren Substanzen versetzt sei, läßt sich mit Hilfe der Verseifungszahl entscheiden. Es sei die Verseifungszahl der Probe gleich k_1, die eines notorisch reinen Öles größer als k_1 und zwar gleich k gefunden, so ist einleuchtend, daß der Prozentgehalt an unverseifbaren Substanzen gleich ist:

$$U = 100 - \frac{100\,k_1}{k}$$

Diese Methode ist jedoch bei Gegenwart von Wachsarten nicht anwendbar.

Lacombe zieht vor, nicht das Fett direkt, sondern die daraus dargestellten Fettsäuren zu titrieren. Die Abscheidung der Fettsäuren geschieht zweckmäßig nach Hehner (S. 186) oder Yssel de Schepper und Geitel (S. 86), die Titration in alkoholischer Lösung mit Phenolphtaleïn als Indikator. Dann wird in gleicher Weise ein notorisch reines Öl zerlegt und titriert. Die verbrauchte Anzahl Kubikcentimeter Kalilauge ist dem Fettgehalt proportional, der Titer der Lauge braucht nicht bekannt zu sein.

Nach Nitsche.[2]) Schon vor Lacombe hat Nitsche ein ganz ähnliches Verfahren angegeben, welches zwar etwas umständlicher, jedoch einer weit umfassenderen Anwendung fähig ist, da es die Kenntnis der Natur des mit Kohlenwasserstoffen versetzten Fettes nicht voraussetzt.

Nitsche gewinnt durch Verseifung, Zersetzung mit Säuren etc. in gewöhnlicher Weise das Gemenge der Fettsäuren und der unverseifbaren Bestandteile aus 10 g Fett und ermittelt dessen Säurezahl.

Um die Säurezahl der von den Kohlenwasserstoffen getrennten Fettsäuren zu erhalten, werden weitere 10 g Fett nach S. 255 verseift, wie dort mit Petroläther extrahiert, die Fettsäuren aus der

[1]) Jacobsen, Repertorium 1884. I. 243.
[2]) Dinglers Polyt. Journ. 251. 335.

glycerinhaltigen Lösung durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Kochen abgeschieden und endlich titriert. Die Berechnung bleibt dieselbe wie oben. Statt der Säurezahlen kann man auch hier die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Kalilauge einsetzen, welche nicht titriert zu sein braucht.

B. Nachweis kleiner Fettmengen in Mineralölen.

Zum Nachweise und zur Bestimmung geringer Mengen fetten Öles in Mineralölen können die unter 1) S. 252 beschriebenen Methoden benutzt werden, wobei man zur Kontrolle aus den nach der Extraktion mit Petroleumäther etc. erhaltenen Seifenlösungen oder trockenen Rückständen die Fettsäuren leicht abscheiden und wägen, eventuell mit Hilfe einer Molekulargewichtsbestimmung auch wieder auf Fett (Triglyceride) zurückrechnen kann.

Zum qualitativen Nachweise geringer Mengen von Fett und auch zur quantitativen Bestimmung eignet sich ferner die S. 241 beschriebene Glycerinbestimmungsmethode, zu welcher man je nach dem vermuteten Fettgehalt 5—20 g der Probe verwendet. Die mit 10 multiplizierte Glycerinausbeute gibt annähernd den Gehalt an fettem Öl.

Lux[1]) verfährt zum qualitativen Nachweise von fettem Öle in Mineralöl in folgender Weise:

Vorversuch: 5 ccm des Öles werden mit einem Stückchen Ätznatron über der Flamme bis zum Sieden erhitzt und 1 bis 2 Minuten darin erhalten. Bei Gegenwart größerer Mengen fetten Öles (10 % und mehr) tritt ein brenzlicher Geruch auf, und die Flüssigkeit erstarrt in der Regel schon bei geringer Abkühlung. War das Resultat negativ, so verfährt man zum Nachweise von geringen Mengen bis zu 2 % herab wie folgt:

Man nimmt zwei mittelgroße Bechergläser, von denen das eine sich derart in das andere schieben läßt, daß die beiden Böden etwa 1—2 cm von einander abstehen. Man bringt sodann in das weitere so viel geschmolzenes Paraffin, daß es, wenn man das engere Glas einsetzt, in dem zwischen den Seitenwandungen befindlichen, engen, ringförmigen Raum etwas über der halben Höhe steht. Auch das innere Glas wird mit Paraffin gefüllt und zwar so weit, daß sich das innere und äußere Niveau annähernd

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 357.

in gleicher Höhe befinden. In diesem Bade, welches auf einer konstanten Temperatur von 200°—210° C. erhalten wird, werden zwei Reagenszylinder erhitzt, welche mit einigen Kubikcentimetern der Probe beschickt sind. In den einen bringt man einige Natriumschnitzelchen, in den andern ein Stängelchen Ätznatron, so daß es etwa 1 cm hoch mit Öl überdeckt ist. Nach 15 Minuten nimmt man die Probierröhren heraus, wischt das anhängende Paraffin ab und läßt abkühlen. Enthält die Probe auch nur 2 % fettes Öl, so erstarrt das Öl dabei in dem einen oder anderen Röhrchen, in der Regel aber in beiden, zu einer mehr oder minder zähen Gallerte. Man kann alsdann die Reagenszylinder umkehren, ohne daß etwas herausläuft, und nur bei starkem Aufschlagen lösen sich zusammenhängende Teile der gelatinierten Masse ab.

Holde[1]) und auch Ruhemann[2]) haben gezeigt, daß in dunklen, schwer fließenden Mineralölen fettes Öl in manchen Fällen nicht mehr nach Lux nachgewiesen werden kann. Für Zylinderöle, welche schon bei Zimmertemperatur nicht mehr fließen, ist das Verfahren, unter Zugrundelegung des von Lux als maßgebend erachteten Merkmals des Gelatinierens, naturgemäß nicht anzuwenden. Nach letzterem werden helle Mineralöle bei 230° C., dunkle und Zylinderöle bei 250° C. in je einer Probe mit Natrium und Ätznatron eine Viertelstunde lang im Paraffinbade erhitzt. Enthält ein helles Öl ½ %, ein dunkles 2 % fettes Öl, so wird man wenigstens bei je einer der beiden mit Natrium und Ätznatron erhitzten Proben nach dem Erkalten Gelatinieren und das Auftreten von Seifenschaum an der Oberfläche beobachten. Enthält ein Zylinderöl bis zu 1 % fettes Öl, so wird an der Oberfläche der beiden erhitzten Proben nach dem Erkalten ein flockiger, mit Blasen durchsetzter Seifenschaum zu bemerken sein.

Klimont[3]) bedient sich zum Nachweise von nicht mehr als 1 % Neutralfett in Mineralöl des folgenden Verfahrens:

15 g der Probe werden in einem ca. 400 ccm fassenden Kolben mit 100 ccm einer 10 %igen, alkoholischen Ätzkalilösung am Rückflußkühler 1—2 Stunden erhitzt, erkalten gelassen, mit Wasser verdünnt, durch ein feuchtes Filter filtriert und mit warmem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure genau neutralisiert, mit Petroläther ausgeschüttelt, konzentriert mit Chlorcalcium gefällt, und die Kalkseife durch ein bei 100° C. getrocknetes,

---

[1]) Chem.-Ztg. 1892. 16. 1054.
[2]) Mitt. d. k. Versuchsanstalt in Berlin 1892. 10. 306.
[3]) Chem.-Ztg. 1893. XVII. 543.

gewogenes Filter abfiltriert. Der Niederschlag wird mit möglichst wenig kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, bei 110° C. getrocknet und gewogen. Alsdann wird das Filter eingeäschert, die Asche bis zur Gewichtskonstanz geglüht, und der Ätzkalk gewogen. Durch Subtraktion der Ätzkalkmenge von dem Gewichte der Kalkseife berechnet man hierauf das Gewicht der Fettsäureanhydride und durch Multiplikation der Menge des Ätzkalkes mit 0·774 die den Fettsäureanhydriden entsprechende Glycerinmenge, welche zugerechnet wird.

Das Verfahren eignet sich nicht zur quantitativen Bestimmung größerer Fettmengen, weil sich die Kalkseife schwer auswaschen läßt.

C. Untersuchung der unverseifbaren Bestandteile.

Die aus Fettgemengen, extrahierten unverseifbaren Substanzen können flüssig oder fest sein.

Sind sie flüssig, so können sie aus Mineralölen, Teerölen, Harzölen oder aus einem Gemenge derselben bestehen. Produkte der Fettindustrie, wie Türkischrotöl und Stearin, können auch unverseifbare oder richtiger schwer verseifbare Anhydride (Laktone) enthalten.

Sind die unverseifbaren Substanzen fest, so ist vornehmlich auf Paraffin und Ceresin (selten auf andere Kohlenwasserstoffe), auf feste Fettalkohole und auf Cholesterine Rücksicht zu nehmen.

1. Flüssige, unverseifbare Bestandteile der Fette.

Unverseifbare Öle kommen mit fettem Öl gemischt häufig als Brennöle und Maschinenschmieröle in den Handel.

Mineralöle. Von Mineralölen kommen die bei 250°—300° C. siedenden Anteile des Rohpetroleums, der Schieferöle etc. mit dem spez. Gew. 0·855—0·900 als Vulkanöl, Lubrikatingöl, ferner die von 300°—350° C. und höher siedenden Vaselinöle vom spez. Gew. 0·900—0·930 zur Verwendung. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach bestehen sie fast ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen der Paraffin- und Olefinreihe und aus Naphtenen.

Teeröle. Das bei der Destillation des Steinkohlenteers erhaltene Schweröl, welches etwa bei 240° C. zu sieden beginnt und die bis zu 350° C. übergehenden Anteile umfaßt, wird, nach-

dem es durch Behandlung mit Natronlauge von den phenolartigen Bestandteilen befreit ist, zuweilen als Zusatz zu Schmierölen benutzt (s. Schmieröle).

Sein spezifisches Gewicht ist stets größer als 1, indem alle über 210° C. siedenden Fraktionen des Steinkohlenteers, die „schweren Öle", in Wasser untersinken. Es besteht aus flüssigen Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe, in welchen noch geringe Mengen fester Kohlenwasserstoffe wie Naphtalin, Anthracen, Paraffin etc. gelöst sind.

Harzöl. Bei der Destillation des Kolophoniums erhält man neben Gasen und Kohle eine Flüssigkeit, die man durch neuerliche Destillation in zwei Anteile, den leichter flüchtigen, dünnflüssigen Harzspiritus und das dickflüssige, fluoreszierende Harzöl trennt. Das letztere soll nach den Untersuchungen von B. Bruhn[1]) hauptsächlich aus einem Derivate des Phenanthrens bestehen.

Das spezifische Gewicht[2]) des Harzöles liegt bei 0·96—0·99, Harzöl ist somit schwerer als Mineralöl, leichter als Teeröl. Es enthält je nach der Art der Destillation größere oder geringere Mengen von Harzsäuren und anderen, sauerstoffhaltigen Körpern. Ein von Allen und Thomson untersuchtes Öl enthielt 1·28 % Verseifbares. M. Weger[3]) fand in einer Probe von doppelt raffiniertem Harzöl vom spez. Gew. 0·980 eine Säurezahl von 0·9. Die rohen Öle fluoreszieren blau. Werden dieselben jedoch 3 bis 4 Stunden auf 150° C. erhitzt, so verlieren sie 1—5 % an Gewicht und fluoreszieren grün. Um die verseifbaren Anteile zu isolieren, verfährt man wie bei der Untersuchung der Fette. Zur raschen Orientierung verseift man z. B. mit alkoholischer Natronlauge, dampft bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols ein, verdünnt mit Wasser und kocht eine halbe Stunde lang, um das unverseifte Öl an der Oberfläche anzusammeln. Dann zieht man die wäßrige Schichte ab, filtriert und versetzt mit Salzsäure, worauf sich die Harzsäuren in braunen, zähen, harzig riechenden Tropfen ausscheiden.[4])

Erweist sich der unverseifbare Anteil einer Ölmischung nach den unten angegebenen Reaktionen als Harzöl, so muß man bei der quantitativen Bestimmung des Harzölzusatzes auf die darin enthaltenen Harzsäuren Rücksicht nehmen. Man wird deshalb die verseiften Fettsäuren, nachdem man das Unverseifbare mit

---

[1]) Chem.-Ztg. 1900. 1105.

[2]) Renard, Moniteur scient. 1890. 469.

[3]) Die Sauerstoffaufnahme der Öle und Harze, Leipzig 1899. Verlag von E. Baldamus.

[4]) Remont, Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 467.

Petroleumäther extrahiert hat, wieder abscheiden, ihren Harzgehalt nach Gladding oder Twitchell (S. 286) bestimmen und zu dem in den Petroleumäther gegangenen Harzöl addieren.[1] Sollte der Gehalt an Harzsäuren auffallend hoch gefunden werden, so empfiehlt es sich jedoch, dieselben als Harz (Kolophonium) zu berechnen.

Unterscheidung von Mineralöl, Teeröl und Harzöl.

Die spezifischen Gewichte der drei Öle sind so verschieden, daß sie allein schon eine Unterscheidung ermöglichen:

Schwere Mineralöle	0·850—0·920
Harzöle	0·960—1·000
Teeröle	Über 1·010.

Allen betrachtet die Fluoreszenz als ein charakteristisches Merkmal der Anwesenheit von Mineralölen und Harzölen. Fluoresziert das Öl nicht schon an sich, so tritt die Erscheinung beim Schütteln mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure, in manchen Fällen beim Verdünnen mit Äther hervor. Trübe Öle müssen erst filtriert werden. Bei künstlicher Beleuchtung ist die Fluoreszenz nicht sichtbar. Die Fluoreszenz ist jedoch kein sicheres Zeichen zur Erkennung von Mineralöl oder Harzöl in fettem Öl, da auch fette Öle und technische Ölsäure nicht selten schwach fluoreszieren. Andererseits verdeckt man häufig die Fluoreszenz von Mischungen fetter Öle mit Mineralölen durch Zusatz geringer Mengen Nitronaphtalin (Nachweis s. Schmieröle), auch kann man Mineralöle durch geeignete Raffination vollkommen „stichfrei" erhalten.

Die Gegenwart von Harzöl läßt sich im unverseifbaren Anteile in folgender Weise erkennen:

1. Nach Liebermann-Storch.[2] 1—2 ccm des Öles werden mit 1 ccm Essigsäureanhydrid geschüttelt, absitzen gelassen, das Essigsäureanhydrid abpipettiert und mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Bei Gegenwart von Harzöl tritt eine violettrote Färbung auf. Die Probe ist ganz verläßlich für Mischungen von Mineralöl und Harzöl. Die fetten Öle geben nach Morawski[3]) folgende Färbungen bei der Liebermann-Storchschen Reaktion: Olivenöl hellgrün, Sesamöl allmählich grünblau,

[1]) Morawski, Dinglers Polyt. Journ. 1886. 260. 542.
[2]) Ber. d. österr. Gesellschaft z. Förderung d. chem. Industrie 1887. 93.
[3]) Mitt. des Technolog. Gewerbe-Museums in Wien.

Hanföl, Leinöl und Cottonöl grün, Erdnußöl braunrot, Rüböl grüngelb, Ricinusöl, Kokosnußöl, Palmkernöl und Rindstalg gelblich, gebleichtes Palmöl, Knochenfettsäuren, Walfischtalg, Elaïn bräunlichgelb, rohe Olivenkernöl-Fettsäuren hellbraun, dann dunkelgrün, Heringstran kirschrot, bald schwarzbraun, Sonnenblumenöl blauviolett bis blau. Diese Färbungen verhindern in den meisten Fällen die Erkennung des Harzölgehaltes nicht. Der unverseifbare Anteil des Kolophoniums gibt bei der Liebermann-Storchschen Reaktion eine rote Färbung.

Morawski empfiehlt bei der Reaktion nach Storch neben Essigsäureanhydrid nicht konzentrierte Schwefelsäure, sondern solche von 1·53 spez. Gew. zu verwenden. Die Prüfung nach Holdes[1]) Vorschlag mit Schwefelsäure allein vorzunehmen, ist nach Morawski nicht zulässig.

Lewkowitsch[2]) führt an, daß Cholesterin gleichfalls die Storch-Morawskische Reaktion gibt, nach den Erfahrungen des Verfassers kann jedoch die Cholesterinreaktion mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure mit der Harzölreaktion mit den gleichen Reagentien nicht verwechselt werden. Reines Cholesterin gibt nämlich eine rötlichbraune, nach einigen Minuten in Blau und dann in Grün übergehende Farbenreaktion, während bei Harzöl die anfangs auftretende, prachtvolle, intensiv rotviolette Färbung bald in Braun übergeht. Bei unreinem Cholesterin oder bei Wollfett findet ein sofortiger Übergang von Rötlichbraun in Grün statt.

2. Beim Vermischen von 10—12 Tropfen Harzöl mit 1 Tropfen wasserfreiem Zinnchlorid erhält man nach Renard eine prachtvolle Purpurfärbung. Nach Allen[3]) ist die Anwendung von Zinnbromid bequemer, weil man sich dasselbe rasch selbst darstellen kann. Man schüttelt Brom, um es zu entwässern, in einem kleinen Scheidetrichter mit englischer Schwefelsäure und läßt es dann tropfenweise auf Zinnspäne fließen, die in einer gut gekühlten Flasche liegen, bis sich eine geringe von einem Bromüberschusse herrührende Färbung zeigt. Das so hergestellte Zinnbromid wird in Schwefelkohlenstoff gelöst und einige Tropfen dieser Lösung zur Lösung der Probe in Schwefelkohlenstoff zugesetzt. Bei Gegenwart von Harzöl tritt die oben erwähnte Purpurfärbung auf.

3. Bei der Elaïdinprobe gibt Harzöl eine schöne, dunkelrote, klare Flüssigkeit, Mineralöl bleibt unverändert (Hager).[4])

[1]) Mitt. d. k. techn. Versuchsanstalten in Berlin 1888. 88.
[2]) Benedikt-Lewkowitsch, Chemical Analysis of oils, fats and waxes, S. 180.
[3]) Moniteur scientif. 14. 724.
[4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 115.

4. Auch die Jodzahl gibt nach Valenta[1]) einen Anhaltspunkt zur Unterscheidung von Harzölen und Mineralölen, jedoch nur, wenn Teeröle ausgeschlossen sind. Die Jodzahl der Mineralöle übersteigt in den seltensten Fällen 14, bei den Harzölen liegt sie zwischen 43 und 48. Demski und Morawski fanden ausnahmsweise, und zwar bei einem schwedischen Schieferöle, die Jodzahl 21·4, und Lewkowitsch[2]) eine solche von 26·3.

5. Valenta weist ferner auf den Unterschied hin, der zwischen der Löslichkeit der Mineralöle und Harzöle in Eisessig bei 50° C. besteht, indem 100 g desselben nur 2·6—6·5 g verschiedener Mineralöle, jedoch 16·9 g Harzöl zu lösen vermögen. Oder auf Volumteile Eisessig bezogen: 10 ccm Eisessig lösen 0·2833 bis 0·6849 g Mineralöl und 1·7788 g Harzöl. Zur Ausführung dieser Probe werden 2 ccm des zu prüfenden Öles mit 10 ccm Eisessig versetzt und in einem mit Kork lose verschlossenen Probierröhrchen 5 Minuten im Wasserbade unter Umschütteln auf 50° C. erwärmt. Dann filtriert man durch ein mit Eisessig angefeuchtetes Filter bei derselben Temperatur ab und fängt den mittleren Teil des Filtrates auf. Eine gewogene Menge dieser Lösung wird hierauf mit einer auf den angewendeten Eisessig gestellten Natronlauge titriert, und das Gewicht des in der Lösung enthaltenen Eisessigs berechnet. Der Gewichtsunterschied zwischen Lösung und Eisessig gibt den Ölgehalt. Allen empfiehlt, die Hauptmasse der Essigsäure zu neutralisieren, mit Wasser zu verdünnen und das Harzöl mit Äther auszuschütteln.

6. Harzöl ist in jedem Verhältnisse mit Aceton mischbar, Mineralöle sind erst im Mehrfachen ihres Volumens löslich. Löst sich ein Öl im gleichen Volumen Aceton, so liegt Harzöl oder ein mit wenig Mineralöl versetztes Harzöl vor, bleibt ein Teil ungelöst, so besteht die Probe aus Mineralöl oder aus mit wenig Harzöl versetztem Mineralöl.[3]) Wiederhold[4]) hat die Löslichkeit verschiedener Sorten von Mineralöl in Aceton ermittelt, und gefunden, daß

Brennpetroleum	4	Volumina	Aceton
Russ. Spindelöl (0·898) . .	41—44	"	"
Oleonaphta (0·908) . . .	70—71	"	"

zur Lösung braucht.

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 253. 420.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1892. 144.
[3]) Morawski u. Demski, Dinglers Polyt. Journ. 258. 39.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. 1893. 47. 394.

7. 1 Vol. Harzöl ist in 10 Vol. einer Mischung von 10 Vol. Alkohol von 0·8182 spez. Gew. bei 15·5° C. und 1 Vol. Chloroform löslich, Mineralöl selbst in 100 Vol. unlöslich.[1]) Nach Wiederhold[2]) bedarf Harzöl bei 15° C. 16 Volumteile der angegebenen Alkohol-Chloroform-Mischung zur vollständigen Lösung, während Mineralöl ungelöst zurückbleibt.

8. Harzöl dreht die Polarisationsebene nach rechts. Valenta untersuchte die Harzöle im Mitscherlichschen Polarisationsapparate. Stark gefärbte Öle wurden zuerst mit Blutlaugensatz (kohlige Rückstände von der Blutlaugensalzfabrikation) behandelt, sodann filtriert und mit optisch inaktiven Lösungsmitteln passend verdünnt. Dabei zeigten die Harzöle bei 100 mm Rohrlänge ein Drehungsvermögen von 30°—40°. Demski und Morawski fanden die Drehung käuflicher Harzöle immer um 50° herum. Dagegen lenkten Mineralöle den polarisierten Strahl meist nicht ab, nur bei einer Probe wurde die ganz geringe Rechtsdrehung von 1°2′ wahrgenommen. Reine, weiße Paraffinöle zeigten nach P. Soltsien[3]) im 200 mm-Rohr Rechtsdrehungen von 1° 10′ bis 4°11′. Die Rechtsdrehungen waren um so höher, je höher das spez. Gew. der Öle war. Die meisten Pflanzenöle lenken nach Bishop[4]) den polarisierten Strahl nach links ab, nur Sesamöl nach rechts (3—9 Saccharimetergrade). Zeigt ein Öl Rechtsdrehung, so prüft man erst mit Furfurol und Salzsäure auf Sesamöl, fällt die Probe negativ aus, so ist Harzöl vorhanden. Peter fand auch für Ricinusöl und Krotonöl sehr bedeutende Rechtsdrehungen.

9. Nachdem Allen erst die Beobachtung gemacht hatte, daß Salpetersäure beim Erwärmen plötzlich und heftig auf Harzöl unter Bildung eines rötlichen Harzes einwirkt, hat Parker C. McIlhiney[5]) versucht, in der folgenden Weise eine näherungsweise, quantitative Bestimmung des Harzöles in einem Gemische mit Mineralöl vorzunehmen.

50 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1·2 werden in einem Kolben von 700 ccm Fassungsraum zum Kochen erhitzt. Nach Entfernung der Flamme werden 5 g des zu untersuchenden Ölgemisches zugegeben, worauf der Kolben auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln noch 15—20 Minuten erwärmt wird. Alsdann werden 400 ccm kalten Wassers zugefügt, und das Ganze

[1]) Finkener, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1887. 652.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 1893. 47. 394.
[3]) Zeitschr. f. öff. Chem. 1898. 223.
[4]) Journ. f. Pharm. Chem. 1887. 16. 300.
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1894. 16. 385; Chem.-Ztg. Rep. 1894. 197.

mit Petroläther ausgeschüttelt. Das unangegriffene Mineralöl löst sich im Petroläther, während das Harz suspendiert bleibt. Von den Mineralölen gehen bei dieser Behandlung ca. 10% verloren.

10. Holde[1]) hat auch die Brechungsexponenten verschiedener Harzöle und Mineralöle ermittelt und die Löslichkeit dieser Öle in absolutem Alkohol bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Öle	Äußere Merkmale	Spezifisches Gewicht bei 15° C.	Brechungsexponent bei 18° C.	Löslichkeit in abs. Alkohol 1 Vol. Öl auf 2 Vol. Alkohol	Verhalten gegen Schwefelsäure (1·624)	Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (1·530)
Harzöl	gelb—gelbbraun, Harzgeruch	0·97—0·98	1·535—1·549	50—73 Vol.-Proz. Öl werden gelöst	tiefrot	violett bis blutrot
Mineralöl	gelb-fluoreszierend—schwarz, wenig riechend	0·89—0·92	1·500—1·507	2—15 Vol.-Proz. Öl werden gelöst	gelb bis braun	nicht charakteristisch, schmutziggrün bis braunrot
Rüböl	gelb—grün	0·911—0·917	1·4725—1·4740	—	gelb	nicht charakteristisch, schmutziggrün bis braun
Baumöl	bekannter, charakteristischer Geruch	0·914—0·917	1·4689—1·4696	—	desgl.	desgl.

Zum Nachweise von kleinen Mengen von Mineralöl (bis zu 1% herab) in Harzöl hat D. Holde[2]) das folgende Verfahren vorgeschlagen:

10 ccm Öl werden in 90 ccm 96%igem Alkohol bei Zimmerwärme gelöst, wobei die Auflösung durch öfteres Schütteln unterstützt wird. Hierbei ist das Zurückbleiben von ungelösten Spuren ohne Belang. Bleiben jedoch beträchtliche Mengen Öl ungelöst, so ist der Verdacht vorhanden, daß Mineralöl zugegen ist. Nachdem man über Nacht absitzen gelassen hat, wird der Rückstand mit wenig 96%igem Alkohol abgespült und auf den Brechungs-

[1]) Mitt. d. k. Versuchsanstalt in Charlottenburg 1891. 269; Zeitschr. f. ang. Chem. 1891. 588.

[2]) Mitt. d. k. techn. Versuchsanstalten 1901. 39.

koeffizenten geprüft. Bei Gegenwart von Mineralöl beträgt der Brechungskoeffizient bei 15°—20° C. weniger als 1·5330. In zweifelhaften Fällen wird das ausgeschiedene Öl noch einmal nach demselben Verfahren behandelt. Trat bei der Behandlung mit Alkohol völlige Lösung ein, so wird diese Lösung mit kleinen Wassermengen bis zur milchigen Trübung versetzt; nach dem Stehen über Nacht wird die klare, alkoholische Lösung von der Ölmenge, die nicht mehr als 1 ccm betragen darf, abgegossen. das Öl mit 96%igem Alkohol abgespült und der Ölrest im Schüttelzylinder in 20 ccm 96%igem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung werden wieder durch Wasserzusatz einige Öltropfen abgeschieden, wie früher abgespült, dann in siedendem Alkohol gelöst, in ein Glasschälchen gebracht, abgedampft und der Brechungskoeffizient des Öltropfens bestimmt. Liegt derselbe unter 1·5330, so ist Mineralöl zugegen gewesen.

Größere Mengen von Mineralöl (von 15—20% an) in Harzöl werden einfacher nach dem unter 7. (S. 266) beschriebenen Verfahren von Finkener aufgefunden.

Zur Unterscheidung von Teerölen und Mineralölen reicht die Bestimmung des spezifischen Gewichtes vollständig aus. In Gemischen kann man Teeröl mit Hilfe von Salpetersäure entdecken,[1]) indem reines Mineralöl beim Behandeln mit Salpetersäure von 1·45 spez. Gew. nur eine sehr schwache Temperaturerhöhung ergibt, während teerölhaltiges sich stark erwärmt. Man stellt zuerst eine Vorprüfung an, ob eine sehr starke Reaktion eintritt, da sich danach die Größe des Apparates richtet. Ist dies nicht der Fall, so bringt man 7·5 ccm der Probe in ein bis 20 ccm graduiertes Rohr, stellt auf die Temperatur von 15° C. ein, gießt 7·5 ccm Salpetersäure (vom spez. Gew. 1·45) von derselben Temperatur hinzu, verschließt mit einem Korkstopfen, der mit einem Thermometer versehen ist, und schüttelt stark. Um besser ablesen zu können, bedient man sich hierzu eines Thermometers, dessen Nullpunkt ziemlich weit von der Kugel entfernt ist. Ist eine starke Reaktion bei der Vorprüfung beobachtet worden, so muß man ein größeres, dickwandiges Gläschen (keinen dünnwandigen Kolben!) statt des Röhrchens anwenden, den Korkstopfen doppelt durchbohren und in die zweite Öffnung ein offenes Glasröhrchen einsetzen, welches man während des Schüttelns mit dem Finger verschließt.

Zweckmäßiger dürfte es sein, in dem letzteren Falle den Versuch mit geringeren Quantitäten der Probe und ähnlich, wie

---

[1]) Brenken, Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 546.

die Prüfung der fetten Öle mit Schwefelsäure nach Maumené (s. dort) durchzuführen.

Über die quantitative Analyse von Mischungen von Harzölen und Mineralölen s. auch Schmieröle.

2. Feste, unverseifbare Bestandteile der Fette.

Die festen, unverseifbaren Bestandteile in Fetten, Wachsen und fettähnlichen Mischungen können aus Kohlenwasserstoffen (Paraffin, Ceresin etc.), aus Fettalkoholen (Cetylalkohol, Cerylalkohol, Myricylalkohol etc.) und aus Cholesterinen bestehen.

Über die Eigenschaften des Paraffins und Ceresins siehe Abschnitt IX, Kerzenfabrikation.

Bei der Untersuchung des unverseifbaren Teiles wird die Elementaranalyse entscheidende Aufschlüsse geben können. Ist der unverseifbare Teil homogen, besteht er also nur aus einer Substanz, so kann man ihn direkt analysieren, ist er ein Gemenge, so muß er erst durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol, Äther etc. in einzelne, reine Fraktionen getrennt werden.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes gibt nur geringe Anhaltspunkte, indem Paraffin oder Ceresin dieselben Schmelzpunkte zeigen können wie Cetylalkohol (50° C.), Cerylalkohol (79° C.) und Myricylalkohol (85° C.) und außerdem geringe Verunreinigungen die Schmelzpunkte sehr bedeutend verändern. Nur reines Cholesterin (145°—146° C.), Isocholesterin (137°—138° C.) und Phytosterin (132°—134° C.) haben auffallend hohe Schmelzpunkte, an denen sie erkannt werden können.

Die Fettalkohole sind in warmem Alkohol löslich, die Kohlenwasserstoffe nahezu unlöslich.

Man kann die Natur des unverseifbaren Bestandteils mit Umgehung der Elementaranalyse leicht erkennen, wenn man einen Teil der zu prüfenden Substanz mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden am Rückflußkühler kocht.

Es können dann drei Fälle eintreten:

1. Die Substanz löst sich vollständig auf und bleibt auch nach dem Erkalten in Lösung: Fettalkohole.
2. Die Substanz löst sich beim Kochen vollständig auf und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Kristallbrei: Cholesterine oder Fettalkohole oder beide Körperklassen.
3. Die Substanz mischt sich nicht mit dem Essigsäureanhydrid, sondern schwimmt in der Hitze als ölige Schicht auf

demselben, erstarrt beim Erkalten und kann abgehoben werden: Kohlenwasserstoffe, Paraffin oder Ceresin.

Ist nach 1. oder 2. in der Hitze Lösung erfolgt, so gießt man die erkaltete Mischung in Wasser ein, wobei sich die Essigsäureester des Cholesterins und der Fettalkohole ausscheiden, welche dann zur völligen Entfernung des Essigsäureanhydrids 2—3mal mit Wasser ausgekocht und zuletzt aus Alkohol gereinigt werden. Waren nur Fettalkohole vorhanden, so löst sich die Masse sehr leicht in heißem Alkohol auf, bei Gegenwart von Cholesterinen ist jedoch zur vollständigen Lösung sehr viel siedender Alkohol notwendig, und beim Erkalten scheiden sich die Essigsäureester der Cholesterine zum größten Teile wieder aus. Die Lösung der Ester der Fettalkohole in Alkohol oder das Filtrat von den kristallisierten Estern der Cholesterine wird mit warmem Wasser versetzt, wodurch sich die in Lösung befindlichen Ester als ölige Schicht ausscheiden, welche man durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser zum Erstarren bringt und abhebt.

Der Schmelzpunkt der Substanz hat sich durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid sehr wenig oder gar nicht geändert, wenn sie aus Kohlenwasserstoffen bestand, er ist aber bedeutend verändert, wenn Fettalkohole oder Cholesterine vorhanden waren.

Zur Entdeckung von Cholesterin, Phytosterin und Isocholesterin dienen die S. 49 ff. angegebenen Reaktionen. Über die Auffindung von Phytosterin in Ölgemischen vergl. ferner Abschnitt X, Unterscheidung von Tier- und Pflanzenölen.

Handelt es sich speziell um die Entdeckung von Cholesterin oder Isocholesterin, so erhitzt man die aus dem Fette gewonnene, unverseifbare Substanz mit 4 T. Benzoësäureanhydrid 30 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. Die Masse wird sodann wiederholt mit Weingeist ausgekocht, wobei Benzoësäure-Cholesterin- und Isocholesterinester zurückbleiben. Beim Umkristallisieren der Ester aus Äther scheidet sich der erstere in rektangulären, dicken Tafeln, der letztere als lockeres Kristallpulver aus, welches sich eventuell leicht durch Abschlämmen von den Tafeln trennen läßt. Der Cholesterinester schmilzt bei 150° bis 151° C., der Isocholesterinester bei 190°—191° C.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge lassen sich beide Ester leicht verseifen, beim Verdünnen mit Wasser fallen Cholesterin und Isocholesterin aus und können dann noch auf Schmelzpunkt, Farbenreaktionen, Jodzahl[1]) weiter untersucht werden (Schulze).[2])

[1]) Lewkowitsch, Journ. Soc. Chem. Ind. 1892. 142.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 115. 163.

Hat man genügende Mengen des Unverseifbaren, so kann man zur Entscheidung der Frage, welcher Fettalkohol vorliegt, die Verseifungszahl (Acetylzahl) der durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhaltenen Substanz bestimmen. Die Essigester der Fettalkohole werden durch die alkoholische Kalilauge sehr rasch verseift, und auch Cholesterinester werden zersetzt. Man erkennt die beendete Verseifung im letzteren Falle daran, daß alles in Lösung gegangen ist.

Die gefundenen Verseifungszahlen stimmten bei Versuchen, welche mit Cetylalkohol und Cholesterin vorgenommen wurden, sehr genau mit den berechneten Werten.

Die Alkohole scheiden sich meist schon bei dem zur Bestimmung der Verseifungszahl vorgenommenen Zurücktitrieren mit wäßriger Salzsäure aus, jedenfalls können sie durch nachträglichen Wasserzusatz ausgefällt und weiter auf ihren Schmelzpunkt etc. geprüft werden. Die Schmelzpunkte, Jodzahlen und Verseifungszahlen der Essigsäureester der wichtigsten Körper, welche sich im unverseifbaren Anteile finden können, sind in der folgenden Tabelle gegeben:

Substanz	Schmelzpunkt	Jodzahl[1])	Verseifungszahl der Acetylverbindung	Schmelzpunkt der Acetylverbindung
Paraffin	38°—82° C.	3·9—4·0	—	—
Cetylalkohol	50° C.	0	197·5	22°—23° C.
Cerylalkohol	79° C.	0	128·1	65° C.
Myricylalkohol	85° C.	0	116·7	70° C.
Cholesterin	147° C.	68·3	135·5	92° C.
Isocholesterin	137°—138° C.	68·3	135·5	unter 100° C.
Phytosterin	132°—134° C.	68·3	135·5	—

Nach Lewkowitsch[2]) bleiben die Cholesterine beim Erhitzen mit Natron- oder Kalikalk unverändert, während die Fettalkohole bei gleicher Behandlung in Fettsäuren übergehen (siehe S. 45). Cetylalkohol lieferte derart behandelt nur 4—6 % unveränderten Alkohol, während von Cholesterin 93 % zurückerhalten wurden. Es ist sohin eine näherungsweise, quantitative Bestimmung von Cholesterinen neben Fettalkoholen auf diese Art möglich. Bei Abwesenheit von Cholesterinen können Kohlenwasserstoffe (Paraffin, Ceresin etc.) neben Fettalkoholen nach dem Verfahren von A. und

[1]) Benedikt u. Lewkowitsch, Chemical Analysis of oils, fats and waxes.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1892. 13; 1896. 14.

P. Buisine (S. 249) bestimmt werden. Die beim Erhitzen des Gemenges mit Kalikalk entwickelte Wasserstoffmenge gibt ein Maß für den Gehalt an Fettalkoholen. Zur Bestimmung beigemischter, fester Kohlenwasserstoffe wird der nach dem Erhitzen der Substanz mit Kalikalk verbleibende Rückstand gepulvert und im Kolben auf dem Wasserbade oder im Extraktionsapparate mit Petroläther oder Äther extrahiert. Die Auszüge werden filtriert, abdestilliert, in wenig Äther gelöst, nochmals filtriert, das Filtrat abgedunstet und der Rückstand getrocknet und gewogen (vergl. auch Bienenwachs).

Bei der Untersuchung von Wachsarten erhält man meist genügende Anhaltspunkte, wenn man das Unverseifbare nicht erst isoliert, sondern das Wachs direkt mit Kalikalk erhitzt und die Kohlenwasserstoffe durch Extraktion des Rückstandes bestimmt.

Zur Trennung von höheren Alkoholen von Mineralölen im unverseifbaren Anteile schlägt J. Marcusson[1]) die beiden folgenden Verfahren vor:

1. Der unverseifbare Anteil wird, wenn er leichtflüchtiges Mineralöl enthält, mit überhitztem Wasserdampf destilliert, bis die Hauptmenge des Mineralöles übergegangen ist. Die Temperatur soll bei der Destillation 200° C. nicht übersteigen. Die höheren Alkohole bleiben hierbei im Destillationsrückstand und können durch Auskochen desselben mit 70%igem Alkohol extrahiert und durch Umkristallisieren gereinigt werden.
2. Wenn eine Mischung von fettem Öl, welches höhere Alkohole enthält, mit Maschinenöl oder Zylinderöl, also einem schwerer flüchtigen Mineralöle vorliegt, so kann der unverseifbare Anteil nicht nach der vorigen Vorschrift behandelt werden, weil bei zu hoher Temperatur die Alkohole mit überdestillieren. In diesem Falle wird das Öl in Äther gelöst und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, wodurch die Hauptmenge des gelösten Öles wieder ausgefällt wird. Nach dem Absitzen wird die klare Lösung abgegossen und auf etwa 50 ccm eingedampt. Nach dem Erkalten trennt man wieder von ausgeschiedenem Öl und verdampft aus der Lösung den Alkohol völlig; der Rückstand wird verseift, eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Der Äther enthält dann die höheren Alkohole und nur sehr geringe

[1]) Mitt. d. k. techn. Versuchsanstalten 1890. 261.

Mengen von Mineralöl. Aus diesem Gemische werden die höheren Alkohole wie im ersten Falle durch Auskochen mit 70%igem Alkohol extrahiert und durch Umkristallisieren gereinigt.

D. Nachweis und Bestimmung von Fichtenharz und Kolophonium in Fett.

Eigenschaften des Kolophoniums.

Kolophonium wird aus Terpentin oder Fichtenharz dargestellt, indem man dieselben so lange erhitzt, bis der Rückstand klar schmilzt. Dabei destillieren Wasser und Terpentinöl ab. Fichtenharz unterscheidet sich vom Kolophonium nur durch einen geringen Gehalt an Wasser und Terpentinöl, so daß der Nachweis beider Produkte in Fettgemengen derselbe ist.

Das Kolophonium bildet, je nach der Dauer und Stärke des Erhitzens bei seiner Darstellung, gelbe oder braune, durchscheinende Stücke, es ist spröde, glasglänzend und zeigt einen muscheligen Bruch. Sein spezifisches Gewicht schwankt von 1·045—1·108[1]) bei 15° C. und kann im Mittel zu 1·100 angenommen werden; es liegt somit weit höher als das der Fette. Dasselbe gilt vom Schmelzpunkte, der übrigens bei verschiedenen Kolophoniumsorten sehr differiert. Die obere Grenze dürfte 135° C. sein.

Es wird bei 70° C. weich, in kochendem Wasser halbflüssig, schmilzt dabei aber nicht wie die Fette oder Fettsäuren zu einer klaren Flüssigkeit. Beim Erwärmen verbreitet es einen angenehmen harzigen Geruch, beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit stark rußender Flamme und spezifischem Geruch. Bei der trockenen Destillation gibt es Harzspiritus und Harzöl (S. 262), und bei der Destillation im Vakuum erhielten Bischoff und Nastvogel[2]) einen Kohlenwasserstoff und eine Säure von der Formel $C_{80}H_{32}O_2$.

Kolophonium ist in Wasser unlöslich, in Alkohol dagegen leicht löslich, indem sich 1 T. schon in 10 T. 70%igen Alkohols löst. Die Flüssigkeit reagiert sauer. Es ist ferner löslich in Methylalkohol, Amylalkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl und zum größten Teile löslich in Petroleumäther. Die Lösungen machen auf Papier keinen Fettfleck.

---

[1]) K. Dieterich gibt 1·085 als obere Grenze an. Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze, Berlin 1900, S. 114.

[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1890. 1919.

Für dasselbe wurden die folgenden Konstanten gefunden:

Provenienz des Kolophoniums	Säurezahl	Verseifungszahl	Ätherzahl	Jodzahl	Nach:
Österreichisches	146·0	167·1	21·1	109·6—116·8	v. Schmidt und Erban[1])
„	159·3	175·5	16·2	—	Ulzer
„ (hell)	163·2	—	—	—	Kremel
„ (dunkel)	151·1	—	—	—	„
Englisches	169·1	—	—	—	„
Amerikanisches	154—164·6	174·7—194·3	15·7—30·0	55—114	Lewkowitsch
„	170·2	177·9	7·7	124·2 resp. 100·3[3])	Fahrion[2])

Der hohen Säurezahl nach besteht das Kolophonium hauptsächlich aus einer Säure oder Säuren, wie dies auch Perrenoud[4]) anführt. Nach den Ergebnissen der Untersuchung des letzteren präexistieren im Kolophonium Harz und Säurekristalle. Die letzteren sollten beim amerikanischen Kolophonium, beim Stammharze von Pinus strobus, Pinus picea und beim Wurzelharze von Pinus sylvestris aus Abiëtinsäure, beim Galipot und dem Stammharze von Pinus sylvestris aus den isomeren Pimarsäuren bestehen. Außerdem sollte im Kolophonium noch die Sylvinsäure enthalten sein, welche jedoch nach Liebermanns[5]) Ansicht mit der Abiëtinsäure identisch ist.

Die Abiëtinsäure ($C_{19}H_{28}O_2$, nach Maly $C_{44}H_{64}O_5$) wird kristallisiert erhalten, wenn man einen Teil grob gepulvertes Kolophonium mit zwei Teilen 70grädigen Alkohols schüttelt und auf 50°—60° C. erwärmt. In ganz reinem Zustande ist sie äußerst schwierig zu erhalten, woraus sich nach Mach,[6]) welcher die Abiëtinsäure, Sylvinsäure und die Pimarsäuren für identisch hält, die vielfach in der Litteratur enthaltenen, widersprechenden Angaben über die Formel dieser Säure erklären. Mach erhielt erst

[1]) Sitzungsber. d. Wiener Akademie, Nov. 1886.

[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1901. 1121 u. 1197.

[3]) Je nachdem das Unverseifbare aus dem neutralisierten oder verseiften Kolophonium abgeschieden war.

[4]) Chem.-Ztg. 9. 1590.

[5]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 17. 1885.

[6]) Monatshefte f. Chem. 1893. 187.

nach oftmaligem Umkristallisieren aus Aceton und Methylalkohol ein weißes, kristallinisches Produkt, das auch nach weiterem Umkristallisieren keinen anderen Schmelzpunkt und keine andere Zusammensetzung mehr zeigte. Der Schmelzpunkt der reinen Säure wurde zu 153⁰—154⁰ C. gefunden. Die Abiëtinsäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Für die alkoholische Lösung für $c = 3·2448$ ist $(a)D = 66·66^0$.

Eine geringe Menge Abiëtinsäure, in trockenem Chloroform gelöst, gibt nach Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine purpurrote Färbung, welche rasch hintereinander in Violett, Blau, Tiefschwarz und schließlich Schmutziggrün übergeht. Wird etwas Abiëtinsäure mit Salpetersäure zur Trockene verdampft, und der Rückstand mit Ammoniak befeuchtet, so tritt Rotfärbung auf. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure löst Abiëtinsäure gleichfalls mit roter Farbe auf, und beim Durchschütteln mit Chloroform färbt sich letzteres rosa, während die Schwefelsäure nach einiger Zeit schwach grünliche Fluoreszenz zeigt.

Die Pimarsäure ($C_{20}H_{30}O_2$) wurde früher für eine einheitliche Säure gehalten, welche überdies mit der Abiëtinsäure identisch sein sollte. Nach den Untersuchungen von Vesterberg[1]) und Mach[2]) soll dies jedoch nicht der Fall sein. Durch Umkristallisieren der rohen Pimarsäure sollen vielmehr drei isomere Säuren ($C_{20}H_{30}O_2$), eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine noch wenig untersuchte, dritte Säure, welche möglicherweise ein Gemisch der beiden ersten darstellt, erhalten werden.

Die Dextropimarsäure besitzt einen Schmelzpunkt von 210⁰ bis 211⁰ C., ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem und leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Äther. Eine bei 15⁰ C. gesättigte, alkoholische Lösung ist rechtsdrehend $(a)D = 72·5^0$. In heißem Ammoniak ist sie schwer löslich, in heißer Kali- und Natronlauge leicht; aus Alkohol und Eisessig kristallisiert sie in großen, regulären Blättern. Die Säure selbst und ihre Salze sind sehr beständig.

Die Lävopimarsäure bleibt beim Umkristallisieren der rohen Pimarsäure in den Mutterlaugen zurück. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln (Wasser ausgenommen) leicht löslich und dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach links $(a)D = -272^0$. Der Schmelzpunkt der Lävopimarsäure liegt bei 140⁰—150⁰ C.

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. in Berlin XVIII. 3331 u. XX. 3248.
[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. in Berlin XVII. 1885.

Mit den Pimarsäuren ist die Sylvinsäure zwar isomer, jedoch nicht identisch, wie nach Liebermann aus den Differenzen in den Schmelzpunkten (die Sylvinsäure schmilzt nach Haller bei 161°—162° C.), der Löslichkeit, dem Drehungsvermögen (nach Haller[1]) ist für die alkoholische Lösung $(\alpha) D = -53^0$), und der Art der Kristallisation hervorgeht.

Jean[2]) schied aus Kolophonium in folgender Weise drei Säuren ab:

Das Kolophonium wird mit der doppelten Menge Natronlauge von 15° Bé gekocht, wonach man nach dem Erkalten eine Seife von gelatinöser Konsistenz und eine Lösung, welche man abgießt, erhält. Die Seife wird mit Lauge von 15° Bé gewaschen, sie enthält die eine Harzsäure *A*, wohl Abiëtinsäure, die Lösung enthält die beiden anderen Substanzen. Von diesen scheidet sich die eine *B* beim Ansäuern aus, die andere *C* bleibt gelöst.

Die drei Harzsäuren unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit voneinander, indem *C* in Wasser löslich, *A* und *B* darin unlöslich sind, ferner *A* und *C* in Terpentinöl löslich, *B* darin unlöslich ist. In Alkohol lösen sich alle drei auf.

Die das Harz *A* enthaltende Natronseife ist wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Terpentinöl. Ihre Lösung wird durch Bleizucker, Bittersalz und Chlorbaryum gefällt, das Baryumresinat ist in Äther löslich.

Die Natronseife des Harzes *B* ist in Terpentinöl unlöslich und wird durch Chlorbaryum nur unvollständig gefällt.

Die Substanz *C* wird aus der sauren Lösung gewonnen, aus welcher *B* abgeschieden wurde. Man neutralisiert mit Natronlauge, dampft ein und erhält einen Rückstand, der an Alkohol eine schellackähnliche Substanz von schwach saurer Reaktion abgibt. Die wäßrige Lösung wird von Silbernitrat und Kupfersulfat gefällt.

Fahrion[3]) hat in letzter Zeit eine Probe von amerikanischem Kolophonium einer eingehenden Untersuchung unterzogen und ist zu folgenden Resultaten gelangt:

Das amerikanische Kolophonium besteht im wesentlichen aus einer Säure von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$, welche er Sylvinsäure nennt, da der Name Abiëtinsäure bereits für verschiedene Körper benutzt wurde. Die von Mach aufgestellte (Abiëtinsäure-)Formel $C_{19}H_{28}O_2$ ist unrichtig. Die Sylvinsäure ist im Kolophonium in Form einer amorphen Modifikation enthalten, welche durch Be-

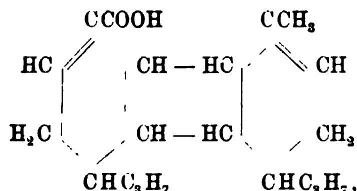
---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. in Berlin XVIII. 2165.
[2]) Chem. News 26. 207.
[3]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1901. 1121 u. 1197.

handlung mit wäßrigem Alkohol oder durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung, in die kristallisierbare Modifikation mit beträchtlich höherem Schmelzpunkt (die Kriställchen wurden bei 140° C. weich und waren bei 150° C. geschmolzen) übergeht. Wahrscheinlich besteht die letztere aus verschiedenen Strukturisomeren. Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur geht sie wieder in die amorphe Modifikation über. Infolge ihrer beiden Doppelbindungen ist die Sylvinsäure [1]) — und zwar in Form ihrer Salze noch mehr als in freiem Zustande [2]) — in hohem Grade zur Autoxydation geneigt. Diese geht in der Weise vor sich, daß die beiden Doppelbindungen sich successive lösen und an Stelle derselben je ein Sauerstoffmolekül addiert wird. [3]) So entstehen zunächst die in Petroläther unlöslichen Superoxyde $C_{20}H_{30}O_4$ und $C_{20}H_{30}O_6$, welche sich aber leicht in die petrolätherlöslichen Oxysylvinsäuren $C_{20}H_{29}(OH)O_3$ und $C_{20}H_{28}(OH)_2O_4$ umlagern. [3]) Beide Arten von Autoxydationsprodukten kommen im Kolophonium in wechselnden Mengen vor und erklären die verschiedene Zusammensetzung verschiedener Kolophoniumsorten. Die petrolätherlöslichen Oxysylvinsäuren sind nicht die Endprodukte der Autoxydation. Die Dioxysylvinsäure ist sehr geneigt, durch Aufnahme eines weiteren Sauerstoffmoleküls wieder in ein petrolätherunlösliches Superoxyd überzugehen, [3]) und auch die Tetraoxysylvinsäure liefert im weiteren Verlaufe der Autoxydation [3]) — unter Wasserabspaltung — petrolätherunlösliche Verbindungen, über deren Natur noch nichts Näheres bekannt ist. Als sekundäre Oxydationsprozesse treten Zersetzungen ein, als deren Produkte in erster Linie petrolätherlösliche, neutrale, unverseifbare, beim Erwärmen teilweise flüchtige Substanzen entstehen, welche ebenfalls im Kolophonium vorkommen. Endlich enthält das Kolophonium noch eine geringe Menge eines petrolätherlöslichen,

---

[1]) Für die Sylvinsäure ist hier die Formel:



von welcher auch Bischoff und Nastvogel ausgingen, gedacht.

[2]) Auf die Oxydation des Kolophoniums und der Resinate hat früher auch Weger (Die Sauerstoffaufnahme der Öle und Harze) hingewiesen.

[3]) Diese Reaktionen bedürfen wohl noch weiterer Bestätigung.

neutralen, aber verseifbaren Körpers, wahrscheinlich eines Säureanhydrids. Wird die Sylvinsäure in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kali oxydiert, so entsteht neben beträchtlichen Mengen von Autoxydationsprodukten wahrscheinlich Tetrahydrooxysylvinsäure $C_{20}H_{30}(OH)_4O_2$.

Der petrolätherlösliche Teil des Kolophoniums enthält außer der freien Säure noch eine ganz geringe Menge einer verseifbaren Substanz, wahrscheinlich eines Säureanhydrides. Fahrion fand für den petrolätherlöslichen Teil von amerikanischem Petroleum die Ätherzahl 1·6—2·4. Der in Petroläther unlösliche Teil des Kolophoniums besteht nach Fahrion aus Oxydationsprodukten der Harzsäuren (oxydierten Harzsäuren). In einer Probe betrug er 3%. Verschiedene Versuche Fahrions haben erwiesen, daß dieser petrolätherunlösliche Teil im Kolophonium durch Autoxydation wesentlich zunimmt. Er stieg beim Liegenlassen des Harzpulvers an der Luft nach 14 Tagen von 3 auf 6·7%, und nach mehreren Monaten auf 14%.

Der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen wurde von dem Verfasser bei zwei österreichischen Kolophoniumsorten zu 4·76 und 5·90%, von Jean in einer Probe französischen Kolophoniums zu 15·2% gefunden. Der unverseifbare Anteil des Kolophoniums ist schon unter 100° C. teilweise flüchtig (Fahrion).

Bei der Destillation des Kolophoniums erhielten Bischoff und Nastvogel[1]) hauptsächlich einen Kohlenwasserstoff, das Kolophen, wahrscheinlich ein Diterpen ($C_{20}H_{32}$) und Isosylvinsäureanhydrid, welches vielleicht erst bei der Destillation der Sylvinsäure entstanden ist. G. Krämer und A. Spilker[2]) konstatierten, daß bei der Gewinnung von Harzöl aus Kolophonium neben Harzöl und Kohlensäure noch Kohlenoxyd, brennbare Gase, hydrierte Benzole und Fettsäuren gebildet werden. Das Harzöl soll nach den Untersuchungen von B. Bruhn[3]) hauptsächlich aus einem Derivate des Phenanthrens bestehen.

Über die Sauerstoffaufnahme des Kolophoniums hat M. Weger[4]) zahlreiche Versuche mit amerikanischem J-Harz angestellt. Feingepulvertes, auf einer gewogenen Glastafel möglichst gleichmäßig zerteiltes, einige Stunden im Trockenschrank auf 100° C. erhitztes Harz wurde in der Kälte stehen gelassen und hatte

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1890. 1919.
[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1899. 32. 3614.
[3]) Chem.-Ztg. 1900. 1105.
[4]) Die Sauerstoffaufnahme der Öle und Harze, Leipzig 1899.

nach 6 Tagen	. . . . .	um	0·85 %
„ 8 „	. . . . . .	„	0·85 %
„ 33 „	. . . . . .	„	1·58 %

zugenommen.

Nach darauffolgendem, 13stündigem Erhitzen betrug die Gewichtszunahme nur mehr 1·10 %. Die Harztröpfchen besaßen bei diesem Versuche eine Dicke von circa $^1/_2$ mm.

Bei einem zweiten Versuche wurde Harz auf einer Glastafel mittels vorsichtigen Auftropfens von Äther verteilt. Der Überzug von Harz auf der Tafel war zwar nicht gleichmäßig, aber die Schichte war bedeutend dünner als beim ersten Versuche. Nach 10stündigem Erhitzen auf 100° C. im Trockenschranke betrug hier die Gewichtszunahme 1·8 %. Nach 32tägigem Stehen in der Kälte wurde eine Gewichtszunahme von 3·8 % konstatiert, welche nach dem darauffolgenden, 13stündigem Erhitzen auf 100° C. auf 3·1 % zurückging.

Bei einem dritten Versuche wurde Harz in einem zylindrischen Kristallisierschälchen in Alkohol gelöst und der Alkohol verdunstet. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° C. im Trockenschrank betrug die Gewichtszunahme 2·50 %. Nach sechsmaligem Auflösen des Harzes und folgendem Verdunsten des Alkohols betrug die Gewichtszunahme 7·58 %. Beim nachfolgenden Erhitzen auf 100° C. durch einen Zeitraum von 15 Tagen hindurch war die Gewichtszunahme auf 3·26 % zurückgegangen.

Versetzt man eine alkoholische Kolophoniumlösung mit Wasser, so wird Harz gefällt, durch welches die Flüssigkeit milchig getrübt wird. Auf Zusatz einer verdünnten Säure und Erwärmen klärt sie sich jedoch bald und die Harzteile sammeln sich zu Tropfen oder Klümpchen, die sich an die Gefäßwände anlegen, so daß man die Flüssigkeit sodann klar abgießen kann. Das ausgeschiedene Harz ist zuerst meist klebrig, es erhält aber seine frühere Konsistenz wieder, wenn man es mehrmals mit Wasser auskocht oder zum beginnenden Schmelzen erhitzt.

Erwärmt man Kolophonium mit verdünnten Alkalien, so bilden sich harzsaure Alkalien (Resinate), die, wie schon früher erwähnt, mit den Seifen eine so große Ähnlichkeit besitzen, daß sie „Harzseifen“ genannt werden. Die gelbbraunen Lösungen schäumen beim Schütteln, mit konzentrierten Laugen oder mit Kochsalz versetzt scheiden sie die Harzseife in Klumpen ab, jedoch gelingt die Ausscheidung weder so leicht, noch so vollständig, wie bei den Lösungen der Fettseifen. Verdünnte Säuren scheiden daraus wieder die freie Harzsäure aus.

Harzsaures Natron ist in Alkohol und in alkoholhaltigem Äther löslich, in reinem Äther löst es sich hingegen sehr schwer auf. Nach Barfoeds Versuchen lösen 29 ccm Äther nach 24 Stunden 0·0239 g harzsaures Natron, 19 ccm Äther nach 8 Tagen 0·041 g.

Die Lösungen der Harzseifen werden durch Erdalkali- und Metallsalze gefällt; auf der Löslichkeit einiger dieser Niederschläge in Alkohol und Äther gründen sich mehrere Trennungsmethoden der Fette von den Harzen. Die Fällungen mit Zink-, Kupfer- und Silbersalzen sind in Äther löslich, die mit Kalksalzen unlöslich.

1. Qualitativer Nachweis von Harz in Gemengen mit Fetten und Fettsäuren.

a) Die Mischung besteht aus Harz und Neutralfett.

Die Gegenwart von Harz in festen Fetten oder Ölen verrät sich dem Kenner schon durch den Geruch und Geschmack, auch findet eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes statt.

Zum Nachweise von Harz in Neutralfett kann man seine Löslichkeit in Weingeist und in kohlensaurem Natron benützen.

Erwärmt man die Probe wiederholt mit 70%igem Alkohol, so geht nur das Harz in Lösung. Man verdünnt mit Wasser, vereinigt den Niederschlag durch Erwärmen, wenn nötig unter Zusatz von etwas Salzsäure, und kann ihn dann leicht an seinem Ansehen, Konsistenz und Geruch etc. als Harz erkennen.

Nach Barfoed erwärmt man mit einer wäßrig-alkoholischen Sodalösung, bereitet durch Lösen von 1 Teil Kristallsoda (0·37 T. kalzinierter Soda) in 3 Teilen Wasser und Hinzufügen von 7 Teilen 30%igen Alkohols (2 Vol. Alkohol von 93% und 5 Vol. Wasser). Auch hier geht nur das Harz in die Lösung, aus der es durch Ansäuern und Erwärmen abgeschieden wird.

Nach Rödiger[1]) werden 100 g der Probe mit 7—8 g kohlensaurem Kali und 80—100 g Wasser 1/4 Stunde im Glaskolben scharf gekocht, auf 50° C. erkalten lassen und mit Petroläther ganz kurze Zeit tüchtig geschüttelt. Die wäßrige, die Harzseife enthaltende Schicht wird abgezogen, mit etwas heißem Wasser verdünnt, mit überschüssigem, festem Kochsalz versetzt, mit Salzsäure angesäuert und gekocht. Die etwas fett- und petrolätherhaltige Harzsäure schwimmt oben auf. Man hebt sie ab und trocknet sie bei 100° C. bis zum Verschwinden des Petroläthergeruchs.

[1]) Chem.-Ztg. 5. 498.

Diese Methoden sind nur qualitative, indem einerseits die in reinem Wasser und verdünntem Alkohol unlöslichen Fette durch die Gegenwart der Harzseifen etwas löslich werden, andrerseits auch eine fetthaltige Petrolätherlösung etwas Harzseife aufnimmt.

In sehr vielen Fällen wird man zur qualitativen, immer aber zur quantitativen Bestimmung von Harz in Neutralfett vorziehen, die Probe mit alkoholischer Kalilauge (nach S. 86) zu verseifen, die Fettsäuren zusammen mit dem Harz abzuscheiden und dann nach einer der folgenden Methoden zu trennen.

b) Die Mischung besteht aus Harz und freien Fettsäuren.

Zum qualitativen Nachweise von Harz neben Fettsäuren sind sehr viele Methoden vorgeschlagen worden, von denen hier einige angeführt werden sollen. Es ist dabei zu bemerken, daß die Trennung von Harz und den festen Fettsäuren (Palmitinsäure und Stearinsäure) weit leichter gelingt als von Ölsäure, indem die letztere in ihren eigenen und den Löslichkeitsverhältnissen ihrer Salze die Mitte zwischen Kolophonium und den festen Fettsäuren hält. In der Praxis sind fast immer ölsäurehaltige Gemische von Harz zu trennen, so daß die Methoden, welche sich nur zur Trennung des Kolophoniums von Palmitin- und Stearinsäure eignen, von geringerem Werte sind.

1. Nach Morawski[1]) ist die Liebermann-Storchsche Reaktion (S. 263) in vielen Fällen auch zum Nachweise von Harz geeignet. Die harzhaltigen Fettsäuren werden in einer geringen Menge Essigsäureanhydrid aufgelöst, abgekühlt und dann vorsichtig mit Schwefelsäure von 1·53 spez. Gew. versetzt. Es entstehen intensive rot- bis blauviolette Färbungen, welche aber bald verschwinden, indem die Flüssigkeit braungelb wird und deutliche Fluoreszenz annimmt. Bei den aus einigen Fetten oder Seifen hergestellten Fettsäuren wird die Färbung bei geringem Harzgehalt durch andere Färbungen verdeckt. Die Reaktion ist auch zum direkten Nachweise eines Harzgehaltes im Bienenwachs und in den meisten Neutralfetten verwendbar, von welch letzteren vor allem andern die Trane und Firnisse auszuschließsn sind, welche eine ähnliche Reaktion geben.

Die Lösung des Gemenges von Fettsäuren und Harzsäuren oder von einem mit Harz versetzten Neutralfette oder Wachse darf nicht warm mit der Schwefelsäure versetzt werden, da sonst rasch eine Verfärbung eintritt, und die Reaktion so rasch ver-

[1]) Mitteil. d. k. k. Technolog. Gewerbe-Museums in Wien.

schwindet, daß sie leicht übersehen werden kann. Auch sei darauf hingewiesen, daß die Reaktion nach Ulzer[1]) nicht allen Harzen zukommt, sondern in erster Linie nur für den Nachweis von Fichtenharz und Kolophonium benutzbar ist.

2. Sutherland[2]) hat vorgeschlagen, das Gemenge von Harz und Fettsäuren zuerst zusammen zu wägen und dann mit Salpetersäure zu kochen. Das Harz soll zu löslichen Säuren oxydiert werden, und die Fettsäuren können zurückgewogen werden. Die Methode ist jedoch nicht brauchbar, weil auch die Fettsäuren von Salpetersäure angegriffen werden.

3. Vohl[3]) schlägt vor, die zur Ausscheidung der Fettsäuren angesäuerte Seifenlösung mit Kanadol (den leicht siedenden Anteilen des Petroleums) auszuschütteln und zu der abgehobenen Schicht noch so lange Kanadol hinzuzufügen, bis sich die Flüssigkeit bei weiterem Zusatze nicht mehr trübt. Das Harz scheidet sich als klebrige Masse ab. Auch diese Methode leidet an vielen Übelständen, vor allem an dem, daß Harz in Petroleumkohlenwasserstoffen nur schwer völlig löslich ist.

4. Zum Nachweise von Harz in Seifen kann ferner das Verfahren von Gottlieb verwendet werden. Um dasselbe auch für Fettsäuregemenge anwenden zu können, löst Barfoed die Probe in einer möglichst geringen Menge verdünnter Natronlauge, deren Überschuß überdies auch unter Zuhilfenahme von Phenolphtaleïn neutralisiert werden kann.

Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und so lange mit mäßig konzentrierter Bittersalzlösung versetzt, bis die Ausscheidung der fettsauren Magnesia beendet ist. Dann läßt man noch 2—3 Minuten sieden, filtriert die noch heiße Lösung und säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an, wobei sich bei Gegenwart von Harz eine reichliche Trübung bildet. Um sich zu vergewissern, daß dieselbe wirklich von Harz und nicht etwa von niedrigen Gliedern der Fettsäurereihe herrührt, welche sich in feinen Tröpfchen ausscheiden, kocht man die Flüssigkeit etwa eine halbe Stunde, wobei sich die genannten Fettsäuren zum größten Teil verflüchtigen, und die Schwefelsäure dem Harze die Magnesia vollständig entzieht. Hat sich das Harz dann noch nicht zu größeren Massen vereinigt, die leicht gesammelt werden können, so läßt man erkalten und schüttelt mit Äther aus.

Man erhält nach Barfoed beim Arbeiten nach dieser Vor-

[1]) Mitteil. d. k. k. Technolog. Gewerbe-Museums in Wien, 1896.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 259.
[3]) Dinglers Polyt. Journ. 204. 53.

schrift stets nur einen geringen Teil des Harzes, was seinen Grund in der weichen, klebrigen Beschaffenheit des Magnesianiederschlages hat, so daß ihm die harzsaure Magnesia nur schwer entzogen werden kann.

5. Jean[1]) basiert eine Trennungsmethode von Harz und Fettsäuren auf seine oben besprochene Arbeit über Kolophonium. Obwohl die beabsichtigte quantitative Bestimmung auch in der Weise, wie sie Rémont[2]) durchführt, nicht gut gelingt, so sei das Verfahren dennoch hier angeführt, da sich Harz damit qualitativ nachweisen läßt.

Man löst das Harzfettsäuregemenge in verdünnter Natronlauge und setzt dann so lange konzentrierte Natronlauge hinzu, bis sich die Ausscheidung nicht mehr vermehrt. Dieselbe besteht aus Fettseife und Harzseife (Resinat von *A*), während ein anderer Teil des Harzes (*B* und *C*) in Lösung bleibt. Man filtriert, fällt das Harz *B* mit Säure aus und untersucht den Niederschlag auf seine Eigenschaften.

Die den größten Teil des Harzes und die gesamten Fettsäuren enthaltende Seife wird in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet, gepulvert und mit 85 %igem Alkohol vollständig extrahiert. Man filtriert, destilliert den Alkohol bis auf ca. 50 ccm ab, versetzt mit Salzsäure und erwärmt zur Abscheidung des Harzes. Die Trennung ist nicht scharf, weil auch ölsaurer Baryt mit in Lösung geht und weil sich schon gleich zu Anfang das ölsaure Natron nicht vollständig ausscheidet.

Wenn das Gemenge von Harz und Fettsäuren nur Palmitin- und Stearinsäure, aber keine Ölsäure enthält, ist der Nachweis von Kolophonium neben Fettsäuren weit einfacher. Man kann dann nach Barfoed außer den bisher angeführten Verfahren noch zwei weitere anwenden, von denen das erste auch von Moffit empfohlen wird.

6. Man löst in einem großen Überschuß von 70 %igem Alkohol in der Wärme, läßt erkalten und filtriert die ausgeschiedenen Fettsäuren nach 24 Stunden ab; aus dem Filtrate gewinnt man das Harz.

7. Man löst das Gemenge in einer Flasche unter Erwärmen in einer Mischung von 1 Vol. ca. 12 %iger Sodalauge, 5 Vol. Wasser und 2 Vol. 93 %igen Alkohols und kühlt unter fleißigem Umschütteln ab, bis sich das palmitinsaure und stearinsaure Natron

[1]) Chem. News 26. 207. — Chem. Centralbl. 1872. 821.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 469.

als Niederschlag abscheiden, läßt das Gefäß verschlossen 24 bis 48 Stunden stehen und filtriert. Das Filtrat enthält das harzsaure Natron.

Zum qualitativen Nachweise von Kolophonium in Fettsäuren sind ferner selbstverständlich auch die zum Teil etwas umständlicheren Methoden der quantitativen Trennung vorzüglich geeignet.

2. Quantitative Untersuchung eines Harz-Fettsäuregemenges.

1. Nach Barfoed[1]): Man löst die Probe bei 100° C. in verdünnter Natronlauge (1 T. Natronlauge von 1·1 spez. Gew. und 6 T. Wasser), ohne einen größeren Überschuß als nötig anzuwenden, verdunstet auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockene, pulverisiert fein und trocknet im Wägefläschchen bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz, wozu oft einige Tage notwendig sind. Die Wägungen werden in verschlossenen Fläschchen vorgenommen. Man bestimmt nun in einem Teile des Pulvers den Gehalt (*a*) von Fettsäuren und Harz zusammen, in einem anderen Teile nur das Harz (*b*).

a) Man löst unter Erwärmen in Wasser auf, versetzt mit Salzsäure, läßt 24 Stunden stehen, filtriert durch ein gewogenes oder tariertes Filter ab und wäscht zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure aus. Dann wird 5 bis 6 Stunden bei 100° C. getrocknet und gewogen (*a*).

b) Einige Gramme des Pulvers werden in einer mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehenen, kubizierten Glasflasche mit 5 bis 10 ccm wasserfreien Alkohols für jedes Gramm Substanz übergossen und der Stand der Flüssigkeit mit einer Marke bezeichnet. Man verbindet die Flasche gut und erwärmt sie im Wasserbade einige Zeit auf 80° C. Dabei wird die Harzseife und ein Teil der Fettseifen gelöst. Man läßt abkühlen, wobei sich die Flüssigkeit von ausgeschiedener Fettseife trübt, ergänzt, wenn nötig, mit Alkohol bis zur Marke und setzt das fünffache Volumen alkohol- und wasserfreien Äther hinzu, wodurch sich der in Lösung gegangene Anteil der Fettseifen als voluminöser Niederschlag ausscheidet. Man schüttelt in den nächsten Stunden von Zeit zu Zeit durch und läßt dann 24—48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Flüssigkeit klärt sich so gut, daß man einen aliquoten Teil derselben in einen kubizierten Zylinder abgießen kann. Man

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 29.

entleert den Zylinder in ein Becherglas, spült mit Äther nach, verdunstet zur Trockene, löst den Rückstand in Wasser, bringt das darin befindliche Harz (*b*) genau wie bei a) in wägbare Form und rechnet das gefundene Gewicht auf die ganze Substanz und zuletzt in Prozente um.

Der Fettsäuregehalt wird aus der Differenz zwischen *a* und *b* gefunden.

Die ungelöste Fettseife kann auf einem mit der Alkohol-Äthermischung benetzten Filter gesammelt, getrocknet und näher untersucht werden.

Dieses Verfahren gibt insbesondere bei Anwesenheit größerer Ölsäuremengen nur dann ziemlich brauchbare Resultate, wenn man wasserfreien Alkohol sowie wasser- und alkoholfreien Äther anwendet. Nur dann wird das Harz hart und spröde, also möglichst ölsäurefrei. Versuche, welche Barfoed über die Löslichkeit des harzsauren und ölsauren Natrons gemacht hat, haben ergeben, daß sich harzsaures Natron in ganz reinem Äther nicht löst, dagegen löst sich 1 Teil harzsaures Natron in 7·9 Gewichtsteilen, 1 Teil ölsaures Natron erst in 935 Gewichtsteilen der nach der obigen Vorschrift bereiteten Ätheralkoholmischung.

2. Nach Gladding.[1]) Ca. 0·5 g der harzhaltigen Fettsäuren werden in einem graduierten 100 ccm Zylinder mit 20 ccm 90 $^0/_0$ igen Alkohols geschüttelt, bis alles gelöst ist. Dann versetzt man mit einem Tropfen Phenolphtaleïnlösung und so viel konzentrierter Alkalilauge, daß die Flüssigkeit eben alkalisch reagiert, und erwärmt den lose verschlossenen Zylinder im Wasserbade zur Lösung der Seife. Hierauf läßt man abkühlen, bringt mit Äther auf 100 ccm, schüttelt durch, fügt 1 g gepulvertes und getrocknetes Silbernitrat hinzu und schüttelt so lange, bis der Niederschlag sich wie Chlorsilber ballt, wozu 15—20 Minuten notwendig sind. Ist der aus fettsaurem Silberoxyd bestehende Niederschlag gut abgesetzt, so zieht man mittels eines kleinen Hebers 50—70 ccm der Flüssigkeit in einen zweiten 100 ccm-Zylinder ab, wobei man die Flüssigkeit durch ein kleines Filter laufen läßt, wenn sie nicht ganz klar ist. Man schüttelt die abgeheberte Flüssigkeit nochmals mit einer ganz kleinen Menge Silbernitrat durch, um sich zu überzeugen, daß sie ganz ausgefällt ist. Entsteht ein Niederschlag, so beginnt man am besten die ganze Probe von neuem. Ist dies nicht der Fall, so schüttelt man mit 20 ccm verdünnter Salzsäure (1 T. Salzsäure, 2 T. Wasser) gut durch, läßt das Chlorsilber absetzen, liest nun die Höhe der Ätherschicht

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 585.

wieder genau ab, hebert einen aliquoten Teil derselben in eine Platinschale ab, verdunstet, trocknet bei 100° C., wägt den Rückstand, der nur wenig Ölsäure enthält, und rechnet endlich unter Berücksichtigung der zweimaligen Teilung der Ätherlösung auf die ganze Substanz um. Nach Gladding kann man für die geringe Menge in Lösung gegangener Ölsäure eine Korrektur anbringen, welche für je 10 ccm der Lösung 0·002359 g Ölsäure beträgt.

Alder Wright und Thompson[1]) finden diese Korrektur für Gemische von Ölsäure und Stearinsäure richtig, jedoch zu groß für jede einzelne dieser Säuren. Andere Fettsäuren erfordern auch andere Korrekturen, z. B.:

Fettsäuren	Milligramme Fettsäuren in 10 ccm des Lösungsmittels		
	Maximum	Minimum	Mittel
Reine Ölsäure	1·5	0·9	1·20
„ Stearinsäure	1·6	0·8	1·16
Nahezu reine Palmitinsäure	3·0	2·8	2·90
Gemische von Ölsäure und Stearinsäure	2·2	1·8	1·91
Fettsäure aus Cottonöl	3·4	2·0	2·69
„ „ Ricinusöl	6·2	4·9	5·39
„ „ Kokosnußöl	2·3	1·3	1·80

Die Methode gibt nach Wright und Thompson somit nur dann scharfe Resultate, wenn die Natur der Fettsäuren bekannt ist.

Nach Lewkowitsch[2]) sind die nach der Gladdingschen Methode erhaltenen Resultate der Harzbestimmung um mehrere Prozente zu hoch, weshalb Lewkowitsch diese Methode verwirft. Nach Ansicht des Verfassers, welcher bei vielen Harzbestimmungen desgleichen um mehrere Prozente zu hohe Resultate erhielt, wird die Methode, welche dem Barfoedschen Verfahren entschieden vorzuziehen ist, der Twitchellschen Methode jedoch an Genauigkeit bedeutend nachsteht, dennoch in Anbetracht des Umstandes, daß sie äußerst rasch durchgeführt werden kann, in Fällen, wo es sich nur um näherungsweise Resultate handelt, gute Dienste leisten.

3. Nach v. Hübl und Stadler. Dieses Verfahren ist eine

[1]) Chem. News 53. 165.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. 503.

Modifikation des Gladdingschen, bei welchem die Fehlerquellen, welche in den wiederholten Ablesungen an den kubizierten Gefäßen und in dem Verdunsten des Äthers liegen, vermieden werden.

0·5—1 g des Harzfettsäuregemenges werden mit ca. 20 ccm Alkohol in einer verschlossenen Flasche bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit Lauge neutralisiert. Dann bringt man die Flüssigkeit in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, verdünnt auf etwa 200 ccm und setzt dann so viel Silbernitratlösung hinzu, daß alles ausgefällt ist. Der Niederschlag wird vor Sonnenlicht geschützt abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bei 100° C. getrocknet und sodann im Soxhletschen Apparat mit Äther extrahiert. Hat man richtig gearbeitet, so läuft der Äther gelb oder hellbraun, aber nicht dunkelbraun gefärbt ab. Der ätherische Auszug wird, wenn nötig, filtriert und mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, von welcher man ihn sodann mittels des Scheidetrichters trennt. Man filtriert von etwas suspendiertem Chlorsilber ab, wäscht den Scheidetrichter und das Filter mit Äther nach, bringt vorsichtig zur Trockene und wägt das bei 100° C. getrocknete Harz.

Lewkowitsch[1]) erhielt nach dieser Modifikation des Gladdingschen Verfahrens in der Mehrzahl der Fälle zu niedrige Resultate und konstatierte, daß partielle Reduktion der Silbersalze eintritt.

4. Nach Grittner und Szilasi.[2]) Die Lösung der harzhaltigen Fettsäuren oder Seifen in 80 %igem Alkohol wird mit Ammoniak neutralisiert und mit einer 10 %igen, alkoholischen Lösung von salpetersaurem Kalk versetzt, wodurch Palmitinsäure, Stearinsäure und ein Teil der Ölsäure gefällt werden. Das Filtrat wird mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, wobei sich der Rest der Ölsäure und das Harz als Silbersalze ausscheiden, welche dann im Kolben mit Äther extrahiert werden. Die filtrierte Ätherlösung behandelt man nach der Vorschrift von Gladding. Die Korrektur für die in Lösung gegangene Ölsäure ist geringer, als von Gladding angegeben, nämlich nur 0·0016 g für 10 ccm Äther.

Auch nach diesem Verfahren hat Lewkowitsch[3]) keine zufriedenstellenden Resultate erhalten.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. 503.
[2]) Chem.-Ztg. 10. 325.
[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. 503.

5. Nach Twitchell.[1]) Diese Methode kann heute als die beste zur Trennung von Harzsäuren von Fettsäuren angesehen werden. Sie beruht auf der Eigenschaft der Fettsäuren, bei Einwirkung von Salzsäuregas auf ihre alkoholische Lösung in die Äthylester überzugehen, während Harzsäuren unter den gleichen Verhältnissen sich nicht ändern. Die Methode wird in folgender Weise ausgeführt:

2—3 g des Gemisches der Fettsäuren und Harzsäuren werden in dem 10fachen Volumen absoluten Alkohols gelöst, und ein mäßiger Strom trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Während dieses Prozesses wird gut gekühlt, und die Temperatur unter 20° C. gehalten.[2]) Zweckmäßig wird ein Stück Eis in das Kühlwasser gegeben. Anfangs wird das Salzsäuregas rasch absorbiert, und nach Verlauf von ca. $^3/_4$ Stunden scheiden sich die gebildeten Ester an der Oberfläche ab, und die weitere Absorption des Salzsäuregases hört auf. Der Kolben wird nun aus dem Kühlwasser genommen, $^1/_2$ Stunde stehen gelassen, der Inhalt mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnt und gekocht, bis die saure Lösung klar geworden ist. Zur Bestimmung der Menge der Harzsäuren kann nun entweder der gewichtsanalytische oder der maßanalytische Weg gewählt werden.

a) Gewichtsanalytisch. Der Inhalt des Kolbens wird nach Zusatz von etwas Petroläther in einen Scheidetrichter gebracht, mit Petroläther nachgespült, die saure Lösung abgezogen, und die Petrolätherschichte, deren Volumen etwa 50 ccm betragen soll, mit Wasser gewaschen, und mit einer Lösung von 5 g Ätzkali in 5 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser ausgeschüttelt; das Harz wird verseift und die Seife bleibt in der wäßrigen Lösung, und es tritt vollständige Trennung der beiden Schichten ein. Die Lösung der Harzseifen wird alsdann abgelassen, und zur Vermeidung von Verlusten[3]) die Petrolätherschichte zuerst wiederholt mit einem Überschuß verdünnter Ätzkalilösung und zuletzt mit Wasser gewaschen.

Die Lösung der Harzseifen wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt, die Harzsäuren werden in Äther gelöst, und nach dem Abdestillieren des Äthers bei 100° C. getrocknet und gewogen.

b) Maßanalytisch.[4]) Der Inhalt des Kolbens wird in einen Scheidetrichter gebracht, mit etwa 75 ccm Äther versetzt und

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 804.

[2]) Evans u. Beach, Fres. Zeitschr. 34. 1895. 763.

[3]) Evans u. Beach, Fres. Zeitschr. f. analyt. Chem. 34. 1895. 763 und Lewkowitsch, Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. 504.

[4]) Wilson, Chem. News 64. 204 u. Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 952.

durchgeschüttelt. Die saure, wäßrige Lösung wird dann abgelassen, die Ätherschichte mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion auf Lackmuspapier gewaschen, und nach Zusatz von 50 ccm Alkohol mit gestellter $^1/_2$ *n*-Ätzkalilösung unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator abtitriert (Wilson benutzt alkoholische Kalilösung). Hierbei bleiben die Fettsäureester intakt, und die Harzsäuren werden unter Annahme des auch von Twitchell akzeptierten Äquivalentes von 346 berechnet. Wilson verfährt in der Weise, daß er den Kolbeninhalt direkt in Alkohol löst, die Lösung erst unter Benutzung von Methylorange neutralisiert, und alsdann die Harzsäuren mit Phenolphtaleïn als Indikator abtitriert.

Nach Lewkowitsch[1]) sind auch die nach dem Twitchellschen Verfahren erhaltenen Resultate der Harzbestimmung nicht als absolut genau zu betrachten, und ist hier in erster Linie die Gefahr der Zersetzung eines Teiles der Harzsäuren durch die Einwirkung der Salzsäure hervorzuheben, zu welchem Umstande sich speziell bei der maßanalytischen Bestimmungsmethode noch die Fehlerquelle gesellt, welche in der Annahme des Äquivalentes der Harzsäuren zu 346 liegt, während dasselbe in Wirklichkeit bei der Verschiedenheit der Harze Schwankungen unterliegt. Außerdem haben Versuche Lewkowitschs und auch Benedikts gezeigt, daß bei Ausführung des Verfahrens mit reinen Fettsäuren immer auch kleine Werte für Harz erhalten werden.

Das gewichtsanalytische Verfahren gibt nach Lewkowitsch und nach Benedikt gewöhnlich zu niedrige Resultate und die nach der maßanalytischen Methode ausgeführten Trennungen fallen nach Wilson[2]) und Evans und Beach[3]) meist ein wenig zu hoch aus. Bei harzsäurereicheren Mischungen, welche etwa 40—50 $^0/_0$ Harzsäure enthalten, kann der Maximalfehler bei Anwendung des gewichtsanalytischen Verfahrens etwa 8 $^0/_0$ (minus) und bei Benutzung des maßanalytischen Verfahrens etwa 4 $^0/_0$ (plus) betragen. Bei harzsäurearmen Mischungen werden nach beiden Verfahren der Wahrheit sehr naheliegende Resultate erhalten. Nach Evans und Beach werden bei Verwendung von Methylalkohol anstatt Äthylalkohol beim Esterifizierungsprozesse die Resultate größerer Verluste halber zu niedrig.

Bemerkt sei noch, daß die hier beschriebenen Verfahren zur Trennung von Fettsäuren von Harzsäuren nur für die Harzsäuren

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. 504.
[2]) Chem. News 64. 204.
[3]) Fres. Zeitschr. f. analyt. Chem. 34. 1895. 763.

des Kolophoniums ausgearbeitet sind. Andere Harzsäuren, wie z. B. diejenigen des Schellacks, können nach Ulzer und Defris[1]) nach diesen Methoden nicht von Fettsäuren getrennt werden.

3. Quantitative Untersuchung eines Gemenges von Harz, Neutralfett und unverseifbaren Bestandteilen.

Zur Ermittlung des Harzgehaltes in einem Gemenge von Harz, Neutralfett und unverseifbarem Anteil wird die Probe durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler verseift, der Alkohol abgedampft, mit Wasser verdünnt, und im Scheidetrichter der unverseifbare Anteil, die unverseifbaren Bestandteile des Harzes (Kolophonium) mit inbegriffen, mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Seifenlösung wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, und das abgeschiedene Gemisch von Fettsäuren und Harzsäuren nach Twitchell getrennt.

Bei Verwendung von Twitchells maßanlaytischem Verfahren kann nach Lewkowitsch[2]) auch in folgender Weise vorgegangen werden:

Das Gemisch wird mit alkoholischer Kalilauge verseift, und durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure das Gemenge von Harzsäuren, Fettsäuren und unverseifbarem Anteil abgeschieden.

2 g dieses Gemenges werden mit n-Kalilauge unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator abtitriert, und weitere 2 g nach Twitchells Vorschrift behandelt, und die Harzsäuren gleichfalls mit n-Kalilauge abtitriert. Wurden nun im ersten Falle a ccm und im zweiten b ccm Lauge verbraucht, so berechnet sich die Menge der Harzsäuren h, der Fettsäuren f und des unverseifbaren Anteiles u nach den Gleichungen:

$$h = 0{\cdot}346\,a$$
$$f = 0{\cdot}275\,(a-b)$$
$$\text{und} \quad u = 100 - [0{\cdot}346\,a + 0{\cdot}275\,(a-b)],$$

wobei 275 als mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren angenommen wurde.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 24.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 804.

IX.

Untersuchung von Materialien und Produkten der Fettindustrie.

A. Kerzen.

1. Stearinkerzen.

In den Kerzenfabriken werden die festen Fette in drei Anteile zerlegt, nämlich in ein Stearin genanntes Gemenge der festen Fettsäuren, das Kerzenmaterial, in flüssige Fettsäuren, technische Ölsäure, Oleïn oder Elaïn, welche zum größten Teile der Fabrikation von Seifen und Wollschmälzöl zugeführt werden, und in Glycerin. Auf dem Kontinente werden vornehmlich Rinder- und Hammeltalg, Palmöl, Knochenfett, und in neuerer Zeit auch Malabartalg, Illipetalg und chinesischer Talg zur Kerzenfabrikation verwendet. Ein weiteres, sehr geschätztes Rohmaterial bildet der Preßtalg (s. Talg).

Zur Abscheidung der Fettsäuren aus den Fetten werden verschiedene Methoden benutzt.

1. Kalkverseifung. Das Fett wird in Autoklaven bei einem Druck von 10—12 Atmosphären mit ca. einem Dritteil seines Volumens Wasser und 2—3 % seines Gewichtes Ätzkalk erhitzt und dadurch in ein Gemenge von freien Fettsäuren, deren Kalkseifen und Glycerin zerlegt, welch letzteres in die wäßrige Lösung geht, die sodann auf Glycerin verarbeitet wird. Die mit Fettsäuren gemischte Kalkseife wird mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze und unter Umrühren zerlegt. Dann läßt man einige Stunden stehen, wobei sich die Fettsäuren an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln. Sie werden gewaschen, in

flachen Formen von Weißblech erstarren gelassen und zuerst kalt, dann warm gepreßt. Der Rückstand wird hierauf noch mit verdünnter Schwefelsäure umgeschmolzen, „geläutert", und bildet dann die technische Stearinsäure, welche in der Praxis den Namen Stearin führt.

In neuerer Zeit arbeiten viele Fabriken statt nach dem Kalkverseifungsverfahren mit Magnesia,[1]) von welcher man bei $4^1/_2$ Atmosphären Druck ca. 2 $^0/_0$, und bei 9—10 Atmosphären Druck nicht viel mehr als 1 $^0/_0$ der Fettmasse benötigt. Dieses Verfahren besitzt vor dem Kalkverseifungsverfahren viele Vorteile, es fällt die unangenehme Herstellung des Ätzkalkes weg, und man erhält beim Zersetzen der Seifen lösliches Magnesiumsulfat an Stelle des Gipses, welcher an den Bleiwänden des Zersetzungsbottichs fest haftet, die Kanäle verstopft und nur schwer zu entfernen ist.

Aus dem von den Warmpressen ablaufenden Öl setzen sich weitere Mengen Stearin ab, die durch Filtration gesammelt, umgeschmolzen und neuerdings gepreßt werden.

Die abgepreßten, flüssigen Fettsäuren führen den Namen Oleïn, und speziell beim Kalkverseifungsprozeß saponifiziertes Oleïn oder Saponifikat-Oleïn.

Die Autoklavenarbeit hat gegenüber dem Schwefelsäureverseifungsverfahren den Vorteil, daß oft die Destillation der Fettsäuren erspart wird, und daß helle Fettsäuren, weißes Stearin und reine Glycerinunterlaugen gewonnen werden. Sie wird insbesondere bei reineren Fetten durchgeführt.

2. Verseifung mit Schwefelsäure. Dieselbe wird in manchen Fabriken ausschließlich, in anderen vornehmlich bei stark verunreinigten Fetten angewendet, aus welchen bei der Kalk- oder Magnesiaverseifung keine schönen Fettsäuren zu erzielen sind. Man erhitzt die Fette mit konzentrierter Schwefelsäure (4—12 $^0/_0$) durch 1—$1^1/_2$ Stunden auf 120^0 C., gießt sie in Wasser, kocht sie dreimal mit Wasser aus, bis das Wasser nicht mehr sauer reagiert, und bezweckt dadurch gleichzeitig, daß unter Abspaltung von Schwefelsäure aus der Oleïnschwefelsäure Oxystearinsäure, und aus der Glycerinschwefelsäure Glycerin gebildet wird. Die stark gebräunten Fettsäuren werden dann bei 110^0 C. getrocknet und durch Destillation mit überhitztem Wasser-

[1]) Sehr gut ist gebrannter Euböamagnesit, von welchem eine Probe folgende Zusammensetzung zeigte: 1·3 $^0/_0$ Feuchtigkeit, 2·4 $^0/_0$ Kohlensäure, 0·8 $^0/_0$ Sand, 0·4 $^0/_0$ Eisenoxyd und Aluminiumoxyd und 95·01 $^0/_0$ Magnesia (Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 75).

dampf (von 180°—220° C.) gereinigt. Das Destillat wird durch Abpressen in destilliertes Stearin und Destillat-Oleïn getrennt.

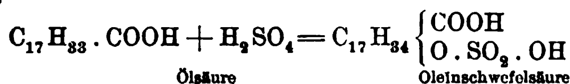
Bei der Destillation der Fettsäuren im Dampfstrome geht erst hauptsächlich Palmitinsäure mit wenig Ölsäure über, während bei fortgeschrittener Destillation der Palmitinsäuregehalt sinkt und der Ölsäuregehalt und der Stearinsäuregehalt des Destillates steigt.

Nach Stas[1]) destilliert im Dampfstrom

Palmitinsäure bei . .	170°—180° C.
Ölsäure bei	200°—210° C.
und Stearinsäure bei . .	230°—240° C.

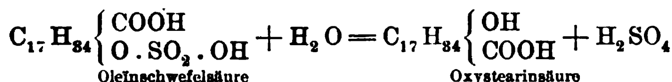
Berechnet man daher aus den Erstarrungspunkten der einzelnen Fraktionen die Stearinausbeute, so findet man ein höheres Resultat, als es in Wirklichkeit erzielt wird, weil nämlich durch die Trennung von Palmitinsäure und Stearinsäure die Schmelzpunktserniedrigung, welche Gemische dieser beiden Säuren zeigen, entfällt.

Das Schwefelsäureverfahren gibt eine größere Ausbeute an festen Fettsäuren, als die Kalk- und Magnesiaverseifung, indem dabei ein großer Teil der Ölsäure in feste Isoölsäure (s. S. 27) übergeführt wird.[2]) Es entsteht nämlich zuerst ein Schwefelsäureester der Oxystearinsäure, die Oleïnschwefelsäure, nach der Gleichung:



$$\underset{\text{Ölsäure}}{C_{17}H_{33} . COOH} + H_2SO_4 = \underset{\text{Oleïnschwefelsäure}}{C_{17}H_{34}\begin{cases} COOH \\ O . SO_2 . OH \end{cases}}$$

Diese Verbindung zerfällt beim Auskochen der Fettsäuren in Oxystearinsäure und Schwefelsäure:



$$\underset{\text{Oleïnschwefelsäure}}{C_{17}H_{34}\begin{cases} COOH \\ O . SO_2 . OH \end{cases}} + H_2O = \underset{\text{Oxystearinsäure}}{C_{17}H_{34}\begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}} + H_2SO_4$$

Bei der darauf folgenden Destillation mit Wasserdampf geht die Oxystearinsäure endlich unter Wasserabspaltung in Isoölsäure über.

Die Mehrausbeute an festen Fettsäuren beträgt bei Palmöl durchschnittlich 18 %, bei Talg 14—15 % und bei Knochenfett 15 %.

Da bei der Schwefelsäureverseifung das Glycerinwasser erst

---

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 175. 77 (1865).
[2]) Benedikt, Monatshefte f. Chem. 9. 518.

nach Abstumpfen der Schwefelsäure mit Kalk aufgearbeitet werden kann, bedient man sich in der Praxis vielfach eines kombinierten Magnesia-Schwefelsäureverseifungsverfahrens, wobei die Fette erst im Autoklaven mit 1 % Magnesia zum größten Teile verseift werden. Hierbei wird ein fast aschefreies Glycerin erhalten. Die Magnesiaseife wird mit Schwefelsäure zersetzt und die erhaltenen Fettsäuren getrocknet und mit 2 % konzentrierter Schwefelsäure völlig verseift. Hierbei wird auch die oben erwähnte Mehrausbeute erzielt, welche die doppelte Arbeit rentabel macht.

F. Kaßler[1]) hat nach dem Magnesiaverseifungsverfahren hergestellte, getrocknete Fettsäuren verschiedener Fette, und dieselben Fettsäuren nach zweistündiger Behandlung mit 2 % Schwefelsäure von 66° Bé, darauffolgendem Auskochen mit Wasser und Trocknen untersucht und folgende Resultate gefunden:

Fett:	Nach dem Magnesiaverseifungsverfahren erhaltene, getrocknete Fettsäuren		Dieselben Fettsäuren mit Schwefelsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet	
	Neutralfett	Jodzahl	Neutralfett	Jodzahl
La Plata-Talg . . .	5·2 %	41·20	1·8 %	28·47
Palmöl	4·3 %	57·75	0·9 %	39·35
Knochenfett	3·1 %	56·28	1·1 %	40·92
Pflanzentalg	5·0 %	35·57	2·0 %	23·42

Nach seinen Angaben wird gewöhnlich beiläufig ein Drittel der Ölsäure durch die Schwefelsäurebehandlung in Oxystearinsäure übergeführt.

Louis Fournier[2]) will die durch den Sulfierungsprozeß bedingte Mehrausbeute an festen Fettsäuren durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Lösung der Fettsäuren in Schwefelkohlenstoff oder anderen Lösungsmitteln erzielen. Unter diesen Verhältnissen erfolgt die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur, und der Eingriff der Schwefelsäure ist kein so heftiger wie beim Erhitzen.

3. Verseifung mit Wasser unter Hochdruck. Die Fette können auch durch Erhitzen mit Wasser unter Hochdruck (bei 15 bis 18 Atmosphären) verseift werden. Oder man läßt überhitzten Wasserdampf direkt auf die Fette einwirken, welche sich in Destillierapparaten befinden, wobei sie verseift werden, und die

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 155.
[2]) Franz. Pat. No. 263262.

Fettsäuren und das Glycerin gleichzeitig überdestillieren. Dieses Verfahren hat sich jedoch noch nicht sehr eingebürgert, da ein Teil des Fettes leicht der Verseifung entgeht.

Gewinnung von Kerzenmaterial aus Ölsäure: Da die Ölsäure ein minderwertiges Nebenprodukt der Kerzenfabrikation ist, sind mannigfache Versuche angestellt worden, dieselbe in feste Fettsäuren umzuwandeln, doch haben die bisherigen Bestrebungen noch keinen durchschlagenden Erfolg gehabt. Man hat die Umwandlung in Elaïdinsäure, Palmitinsäure und in Stearinsäure versucht.

Die Einwirkung von salpetriger Säure ist nur bei frischer Ölsäure einigermaßen regelmäßig, auch ist Elaïdinsäure ein schlechtes Kerzenmaterial.

Die Umwandlung in Palmitinsäure durch Schmelzen mit Ätzalkalien nach Varrentrapp ist wohl wiederholt im großen versucht worden, scheint sich aber nicht als ökonomisch erwiesen zu haben.

Über das Verfahren von P. de Wilde und A. Reychler,[1]) welche die Ölsäure durch Erhitzen mit wenig Jod, Brom oder Chlor in Stearinsäure überführen, liegen noch keine Erfahrungen vor.

Zürrer[2]) hat ein Patent auf die Behandlung der rohen Fettsäuren mit Chlorgas oder Chlor entwickelnden Mischungen genommen. Auf die chlorierten Fettsäuren wird nach genanntem Patente unter 8—10 Atmosphären Druck Zinkstaub oder höchst fein verteiltes Eisen einwirken gelassen, und die gebildeten Metallseifen werden mit verdünnten Säuren zerlegt.

Eine direkte Überführung der Ölsäure in Stearinsäure soll nebst gleichzeitiger Verseifung der Fette nach einem abenteuerlichen Patente von Ch. Tissier[3]) durch Erhitzen derselben mit granuliertem Zink oder Zinkstaub und Wasser im Autoklaven gelingen. J. Freundlich und O. Rosauer[4]) haben das Tissiersche Patent überprüft und bei Behandlung von Ölsäure nach demselben bei zwei Versuchen 1·6 und 3·37 % Stearinsäure erhalten. Bei Verwendung von Neutralfett an Stelle der freien Fettsäure wurde überhaupt keine Zunahme der Stearinsäure konstatiert.

Max v. Schmidt erhitzt 10 T. Ölsäure mit 1 T. Chlorzink auf 180° C., kocht mehrmals mit verdünnter Salzsäure, endlich

[1]) Bull. soc. chim. [3] 1. 295.
[2]) D. R.-P. No. 62407. 8. Aug. 1891.
[3]) Franz. Pat. No. 263158.
[4]) Chem.-Ztg. 1900. 566.

mit Wasser aus, destilliert die Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf und trennt das Destillat in gewöhnlicher Weise in Kerzenmaterial und Ölsäure.

Ein auf diese Weise dargestelltes Kerzenmaterial[1]) enthielt 75·8 % Stearolakton, 15·7 % Isoölsäure und 8·5 % gesättigte Fettsäuren.

Die Einwirkung von Chlorzink auf Ölsäure verläuft derjenigen von Schwefelsäure analog. Es bilden sich offenbar zwei isomere Chlorzinkadditionsprodukte, welche beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Chlorzink und Oxystearinsäure zerfallen, von denen die eine unter Wasseraustritt sofort in Stearolakton übergeht.

Dieselben Oxystearinsäuren hat Geitel aus dem Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf Ölsäure in der Kälte erhalten, nur bildet sich dabei das Stearolakton in ganz untergeordneter, die gewöhnliche Oxystearinsäure in überwiegender Menge. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht das Stearolakton unverändert über, während die Oxystearinsäure Isoölsäure liefert. Mit dem gleichen Gegenstande befaßt sich ferner ein Patent von Müller-Jacobs.[2])

Prüfung der Rohmaterialien. Die Wertbestimmung der zur Kerzenfabrikation zu verwendenden Fette geschieht im Handel auf Grund des Gehaltes an Wasser und Nichtfetten und namentlich des Erstarrungspunktes der Fettsäuren. Je höher derselbe liegt, eine desto größere Ausbeute an festen Fettsäuren hat man zu erwarten.

Die Probenahme wird mit der größten Sorgfalt in der S. 77 beschriebenen Weise ausgeführt.

Die Wasserbestimmung wird nach A. Norman Tate[3]) in der Weise vorgenommen, daß man 50 g des Fettes in einem Porzellan- oder besser in einem Silbertiegel so lange auf 130° C. erhitzt, bis die Entwicklung von Dampfbläschen vollständig aufgehört hat und das Fett ruhig fließt, ohne Dämpfe zu entwickeln, dann abkühlen läßt und wägt.

Die Verunreinigungen (Nichtfette) werden nach S. 79 bestimmt. Dabei ist zu erwähnen, daß Knochenfett, welches Leim und Kalkseifen enthält, verschiedene Resultate gibt, je nachdem es vor der Extraktion mit Petroleumäther getrocknet worden ist oder nicht. Deshalb soll im Handel die angewendete Unter-

---

[1]) Benedikt, Monatshefte f. Chem. 1890. 90.
[2]) D. R.-P. 17264. 1882.
[3]) The Examination of Tallow, Liverpool 1888.

suchungsmethode genau angegeben werden. Nach der „französischen Methode“ werden die ungetrockneten Fette extrahiert.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren (Talgtiter). Auf die möglichst genaue Bestimmung dieses Punktes muß besonderes Gewicht gelegt werden, da die Ausbeute an Kerzenmaterial wesentlich davon abhängt. Über die Art der Ausführung s. S. 124 ff.

Zur Vergleichung kann man weiter die Jodzahlen als Maß für den Oleïngehalt der Fette herbeiziehen, je niedriger die Jodzahl, desto geeigneter ist das Material zur Kerzenfabrikation. v. Hübl fand die Jodzahl von Palmöl zu 51·5, von Talg zu 40·0, Preßtalg 16·6. Nach L. Mayer bestimmt man zweckmäßiger die Jodzahl der Fettsäuren.

Dalican verarbeitet 50 g Fett und bestimmt den Erstarrungspunkt der daraus abgeschiedenen Säuren. Folgende empirisch ermittelte Tabelle läßt aus dem Erstarrungspunkte der Fettsäuren auf die Ausbeute an Stearinsäure und Ölsäure schließen, welche 100 T. Talg liefern können. Dabei ist die Gesamtausbeute an Fettsäuren zu 95, die Glycerinausbeute zu 9·68 % (entsprechend 4 % Glycerinrest C_8H_2), und der Gehalt an Feuchtigkeit und Verunreinigungen zu 1 % angenommen.

Erstarrungspunkt in Graden Celsius:	Stearinsäure in Prozenten:	Ölsäure in Prozenten:
35	25·20	69·80
35·5	26·40	68·60
36	27·30	67·70
36·5	28·75	66·25
37	29·80	65·20
37·5	30·60	64·40
38	31·25	63·75
38·5	32·15	62·85
39	33·45	61·55
39·5	34·20	60·80
40	35·15	59·85
40·5	36·10	58·90
41	38·00	57·00
41·5	38·95	56·05
42	39·90	55·10
42·5	42·75	52·27
43	43·70	51·30
43·5	44·65	50·35
44	47·50	47·50
44·5	49·40	45·60
45	51·30	43·70

Erstarrungspunkt in Graden Celsius:	Stearinsäure in Prozenten:	Ölsäure in Prozenten:
45·5	52·25	42·75
46	53·20	41·80
46·5	55·10	39·90
47	57·95	37·05
47·5	58·90	36·10
48	61·75	33·25
48·5	66·50	28·50
49	71·25	23·75
49·5	72·20	22·80
50	75·05	19·95
50·5	77·10	17·90
51	79·50	15·50
51·5	81·90	13·10
52	84·00	11·00
52·5	88·30	6·70
53	92·10	2·90

De Schepper und Geitel[1]) empfehlen jeder Stearinkerzenfabrik, Tabellen zu entwerfen, aus welchen man die zu erwartende Ausbeute an festem Kerzenmaterial aus dem Erstarrungspunkt erschließen kann. Die Zahlen sind jedoch nur für die in der betreffenden Fabrik eingehaltene Fabrikationsmethode maßgebend, da abweichende Verfahren, wie schon aus dem bei der Schwefelsäureverseifung Gesagten hervorgeht, ganz andere Ausbeuten und Fettsäuren von anderen Schmelzpunkten liefern.

Die Ausarbeitung der Tabellen geschieht in der Weise, daß man aus den selbsterzeugten Fettsäuren, also aus Elaïn und Stearin, Mischungen von bekanntem Gehalte herstellt und deren Erstarrungspunkt bestimmt. Selbstverständlich muß für jede Fettgattung eine besondere Tabelle entworfen werden.

Die folgende Tabelle ist von Yssel de Schepper und Geitel für das in der Kerzenfabrik zu Gouda in Holland geübte Verfahren entworfen. In derselben sind die Ausbeuten an Stearinen von verschiedenen Schmelzpunkten angegeben, wie man sie durch verschieden starkes Auspressen, respektive durch Warmpressen bei höherer oder niedrigerer Temperatur erhält. Da die Fabrik nach dem Schwefelsäureverfahren arbeitet, dürften die bei 48°, 50° und 52° C. schmelzenden Stearine sich vornehmlich durch einen größeren Isoölsäuregehalt von den bei 55·4° C. (Palmöl)

[1]) Dinglers polyt. Journ. 245. 295.

und 54·8° O. (Talg) schmelzenden unterscheiden, doch mögen sie auch noch etwas Ölsäure enthalten.

Erstarrungspunkt °C.	Palmölfettsäuren enthalten Prozente Stearin vom Erstarrungspunkte:				Talgfettsäuren enthalten Prozente Stearin vom Erstarrungspunkte:			
	48 °C.	50 °C.	52 °C.	55·4 ° C.	48 °C.	50 °C.	52 °C.	54·8 ° C.
5°	—	—	—	—	—	—	—	—
10	4·2	3·6	3·2	2·6	3·2	2·7	2·3	2·1
15	10·2	9·8	7·8	6·6	7·5	6·6	5·7	4·8
20	17·4	15·0	14·4	11·0	13·0	11·4	9·7	8·2
25	26·2	22·4	19·3	16·2	19·2	17·0	14·8	12·6
30	34·0	30·5	26·6	22·3	27·9	23·2	21·4	18·3
35	45·6	40·8	35·8	29·8	39·5	34·5	30·2	25·8
36	48·5	43·2	38·0	31·8	42·5	36·9	32·5	27·6
37	51·8	45·5	40·4	33·6	46·0	40·0	34·9	29·6
38	55·5	48·8	42·6	35·8	49·5	42·6	37·5	32·0
39	59·2	51·8	45·6	38·2	53·2	45·8	40·3	34·3
40	63·0	55·2	48·6	40·6	57·8	49·6	43·5	37·0
41	66·6	58·7	52·0	43·0	62·2	53·5	47·0	40·0
42	70·5	62·2	55·2	45·5	66·6	57·6	50·5	42·9
43	74·8	66·0	58·8	48·5	71·8	62·0	54·0	46·0
44	79·2	70·2	62·0	51·4	77·0	66·2	58·4	49·8
45	84·0	74·5	66 0	54·3	81·8	71·0	62·6	53·0
46	89·4	78·8	69·8	57·8	87·5	75·8	67·0	56·8
47	94·3	83·0	74·0	61·0	93·3	80·9	71·5	60·8
48	100·0	88·0	78·6	65·0	100·0	87·2	76·6	65·0
49	—	94·2	83·5	69·1	—	93·0	84·7	69·5
50	—	100·0	89·0	73·4	—	100·0	87·0	74·5
51	—	—	94·5	78·0	—	—	93·5	79·8
52	—	—	100·0	82·8	—	—	100·0	84·8
53	—	—	—	87·6	—	—	—	90·1
54	—	—	—	92·2	—	—	—	95·3
55	—	—	—	97·5	—	—	(54·8°)	100·0
55·4	—	—	—	100·0	—	—	—	—

Die Erstarrungspunkte von Mischungen von Prima Stearin (sapon.) vom Erstarrungspunkt 54° C. und der Jodzahl 5·44 mit 2 mal gepreßtem Seifen-Elaïn vom Erstarrungspunkt 13·35° C. und der Jodzahl 76·46 gibt Pastrovich wie folgt:

Erstarrungspunkt in Graden Celsius:	Stearin in Prozenten:	Elaïn in Prozenten:
*54·0	100	0
*53·6	97·5	2·5
*53·25	95	5

Erstarrungspunkt in Graden Celsius:	Stearin in Prozenten:	Elaïn in Prozenten:
*52·85	92·5	7·5
*52·45	90	10
52·0	87·5	12·5
51·6	85	15
51·2	82·5	17·5
*50·8	80	20
50·3	77·5	22·5
*49·8	75	25
49·3	72·5	27·5
*48·8	70	30
48·3	67·5	32·5
47·80	65	35
47·25	62·5	37·5
*46·70	60	40
46·10	57·5	42·5
*45·55	55	45
44·80	52·5	47·5
*44·15	50	50
43·3	47·5	52·5
42·6	45	55
41·75	42·5	57·5
*40·85	40	60
39·95	37·5	62·5
39·05	35	65
38·00	32·5	67·5
*37·05	30	70
35·90	27·5	72·5
34·65	25	75
33·35	22·5	77·5
*32·05	20	80
30·60	17·5	82·5
28·80	15	85
27·0	12·5	87·5
*24·3	10	90
21·6	7·5	92·5
18·9	5	95
16·15	2·5	97·5
*13·35	0	100

Die unter * stehenden Erstarrungspunkte wurden direkt bestimmt, die anderen aus der nach diesen *-Bestimmungen konstruierten Kurve abgelesen; die Daten von 30·6° C. abwärts sind

nicht ganz zuverlässig, da die Kurve die Koordinaten in sehr spitzen Winkeln schneidet.

Die zu erwartende Glycerinausbeute wird nach S. 239 aus der Ätherzahl berechnet.

Über den Nachweis von Verfälschungen siehe Talg, Palmöl u. s. w.

Überwachung des Verseifungsprozesses und Prüfung der Zwischenprodukte. Um zu kontrollieren, wie weit der Verseifungsprozeß in den Autoklaven fortgeschritten ist, bestimmt man von Zeit zu Zeit das Verhältnis von Neutralfett und freier Fettsäure. Dazu nimmt man mittels eines eigenen Hahnes eine Probe und kocht dieselbe zur Abscheidung der Fettmasse bei der Schwefelsäureverseifung mit Wasser, bei der Kalkverseifung mit verdünnter Schwefelsäure. Dann läßt man erkalten, hebt den Fettkuchen ab und bestimmt die Säurezahl (s) und die Verseifungszahl (k). Berücksichtigt man, daß 100 T. der zur Kerzenfabrikation benutzten Neutralfette 95 T. Fettsäuren liefern, so ergibt sich das Verhältnis von freier Fettsäure (f) zum Neutralfett (N) im Moment der Probenahme aus der Proportion:

$$f : N = s : 1{\cdot}053\,(k - s).$$

Ein Beispiel über den Verlauf einer Verseifung von Talg mit 3% Kalk unter 10 Atmosphären Druck gibt Lach[1]) in der folgenden Tabelle:

Die Autoklavenmasse enthielt:

nach	1 Stunde	64·5 %	unverseiftes Fett
„	2 Stunden	24·0 „	„ „
„	3 „	22·6 „	„ „
„	4 „	15·3 „	„ „
„	5 „	11·4 „	„ „
„	6 „	9·2 „	„ „
„	7 „	6·0 „	„ „
„	8 „	2·6 „	„ „
„	9 „	2·1 „	„ „
„	10 „	0·9 „	„ „
„	12 „	0·7 „	„ „

Zur Bestimmung des Verhältnisses der festen Fettsäuren zur Ölsäure in den Preßkuchen, den in den Kalt- und Warmpressen abgeflossenen Säuremischungen und dem Oleïn kann man, wenn

[1]) E. Marazza und Dr. C. Mangold, Die Stearinindustrie. Weimar 1896. B. F. Voigt.

man ausschließlich mit Kalkverseifung arbeitet, die Jodzahl ermitteln. Bei Anwendung des Schwefelsäureverfahrens müßte man die Trennung mittels der Bleisalze vornehmen. Statt dessen benutzen de Schepper und Geitel für Preßkuchen die oben angeführte Tabelle. Den Gehalt flüssiger oder halbflüssiger Säuremischungen an Stearin bestimmen sie in ähnlicher Weise, indem sie mit einer Probe wie zur Abscheidung der Fettsäuren aus einem Neutralfette verfahren, um eine noch vielleicht vorhandene kleine Neutralfettmenge zu zerlegen, und den Erstarrungspunkt der Fettsäuren bestimmen, der dann mit Hilfe der untenstehenden Tabelle den gewünschten Aufschluß gewährt.

Diese Tabelle ist von de Schepper und Geitel in ähnlicher Weise wie die für unvermischte Talg- und Palmölfettsäuren (siehe S. 299) entworfen, indem nämlich Oleïn von 5·4° C. Erstarrungspunkt mit eben solchem Stearin von 48° C. Erstarrungspunkt in bestimmten Verhältnissen zusammengeschmolzen und die Erstarrungspunkte der Mischungen bestimmt wurden.

Erstarrungspunkt des Fettsäuregemisches	Prozente gemischten Stearins vom Erstarrungspunkt 48° C.	Erstarrungspunkt des Fettsäuregemisches	Prozente gemischten Stearins vom Erstarrungspunkt 48° C.	Erstarrungspunkt des Fettsäuregemisches	Prozente gemischten Stearins vom Erstarrungspunkt 48° C.
5·4° C.	—	20° C.	12·1	35° C.	39·5
6 „	0·3	21 „	13·2	36 „	43·0
7 „	0·8	22 „	14·5	37 „	46·9
8 „	1·2	23 „	15·7	38 „	50·5
9 „	1·7	24 „	17·0	39 „	54·5
10 „	2·5	25 „	18·5	40 „	58·9
11 „	3·2	26 „	20·0	41 „	63·6
12 „	3·8	27 „	21·7	42 „	68·5
13 „	4·7	28 „	23·3	43 „	73·5
14 „	5·6	29 „	25·2	44 „	78·9
15 „	6·6	30 „	27·2	45 „	83·5
16 „	7·7	31 „	29·2	46 „	89·0
17 „	8·8	32 „	31·5	47 „	94·1
18 „	9·8	33 „	33·8	48 „	100·0
19 „	11·1	34 „	36·6		

Kerzenmaterial. Die technische Untersuchung der Kerzenmasse erstreckt sich auf ihren Schmelz- und Erstarrungspunkt und auf einen möglichen Gehalt an Neutralfett, Paraffin, Ceresin, Carnaubawachs und Cholesterin.

Die qualitative Prüfung auf Neutralfett und Kohlenwasserstoffe wird nach Geitels Vorschrift S. 87 vorgenommen.

Neutralfett kann in den Kerzen infolge einer unvollständigen Verseifung oder als absichtlicher Zusatz enthalten sein. Wenn es in geringer Menge vorhanden ist, so gibt die Bestimmung der Ätherzahl nur ungenügenden Aufschluß. Man erfährt dann den Gehalt an Neutralfett mit hinreichender Genauigkeit, wenn man mit 20—50 g der Substanz eine Glycerinbestimmung mittels Permanganat nach S. 241 vornimmt und die Glycerinausbeute mit 10 multipliziert. Oder man bestimmt das Neutralfett nach VII, S. 209.

Kohlenwasserstoffe sind entweder in Form von Paraffin oder Ceresin absichtlich zugesetzt, oder sie haben sich bei fehlerhafter Destillation der Fettsäuren gebildet. Die Bestimmung erfolgt nach VIII. S. 252 ff.

Carnaubawachs erhöht den Schmelzpunkt des Stearins sehr bedeutend, und zwar ein Zusatz von nur 5 % schon um 10° C. Die Gegenwart dieses oder eines anderen Wachses in Stearin läßt sich nach den in den Abschnitten VII und VIII beschriebenen Methoden leicht erkennen.

Destilliertes Wollstearin wird an dem Gehalte von Cholesterin leicht erkannt.

Man kann endlich leicht entscheiden, nach welchem Verfahren ein Stearin hergestellt ist, indem Saponifikatstearin nur aus Palmitin- und Stearinsäure besteht, während Destillatstearin noch Isoölsäure enthält, und nach von Schmidt dargestellte Kerzenmasse zum größten Teil aus Stearolakton und Isoölsäure besteht.

Die Bestimmung eines jeden dieser Gemengteile ist schon im Abschnitte VII eingehend beschrieben. Zur raschen Orientierung sei nochmals erwähnt, daß Destillatstearin infolge seines Isoölsäuregehaltes eine beträchtliche Jodzahl (bis 15), stearolaktonhaltiges Stearin eine konstante Ätherzahl (S. 237) zeigt.

Der ungefähre Palmitinsäuregehalt läßt sich nach S. 227 ff. aus der Verseifungszahl berechnen, der Ölsäuregehalt müßte nach S. 226 bestimmt werden.

Technische Ölsäure (Elaïn, Oleïn).

Die Elaïne des Handels sind entweder gelb bis hellbraun und klar (blondes Elaïn) oder dunkelbraun und trübe. Sie enthalten Ölsäure neben wechselnden Mengen fester Fettsäuren (Palmitinsäure, Stearinsäure), Destillat-Elaïn, daneben noch Isoölsäure und häufig auch Kohlenwasserstoffe (3—7 %), die bei der Destillation der Fettsäuren als Zersetzungsprodukte auftreten, so daß von ihrer

Anwesenheit auf die Herstellungsweise des Elaïns geschlossen werden kann. Doch ist der umgekehrte Schluß, daß nämlich ein keine Kohlenwasserstoffe enthaltendes Produkt Saponifikatelaïn sei, nicht gestattet, da auch derartiges, nach verbesserten Verfahren bereitetes Destillat-Elaïn in den Handel kommt.

Kohlenwasserstoffe enthaltende Proben zeigen manches Mal eine schwache, bläuliche Fluoreszenz. Neben diesen Hauptbestandteilen enthalten die Elaïne noch wechselnde Mengen von Feuchtigkeit und äußerst kleine Mengen von Mineralstoffen. Der Wassergehalt verrät sich, wenn er mehr als 1 % beträgt durch das trübe Aussehen. Die Mineralstoffe, zumeist Eisen- und Kupferverbindungen, stammen aus den Apparaten und Behältern, in welchen das Elaïn aufgefangen und aufbewahrt wurde. Manches Mal findet sich auch ein geringer Gehalt an Kalkverbindungen vor.

Elaïn kann auf seinen Gehalt an festen Fettsäuren, Neutralfett und Kohlenwasserstoffen geprüft werden.

Dieterich[1]) fand in 25 Proben technischer Ölsäure einen Gehalt von 83·90—98·70 % Ölsäure. Dieselben besaßen eine Säurezahl von 166·6—196·0 und eine Jodzahl von 65·03—86·18. Nach ihm soll eine technische Ölsäure eine Säurezahl von mindestens 178·73 (entsprechend 90 % Ölsäure) und eine Jodzahl von 75—85 besitzen.

Pastrovich fand für ein zweimal gepreßtes Saponifikatelaïn mit einem Fettsäuretiter 13·35° C. eine Jodzahl 76·37, für ein einmal gepreßtes Saponifikatelaïn mit einem Fettsäuretiter von 16·2° C. eine Jodzahl von 68·47. Ein anderes doppelt gepreßtes Saponifikatelaïn zeigte eine Säurezahl von 178·85 und eine Verseifungszahl von 200·61.

Allen konstatierte in einer Anzahl von Proben technischer Ölsäure einen Gehalt von 1·3—10·3 % an unverseifbaren Bestandteilen, einen solchen von 0—17·5 % an Neutralfett und einen Gehalt von 80·3—96·2 % an freien Fettsäuren.

Für die Verwendung in der Seifenfabrikation ist in erster Linie die Ermittelung des Gehaltes an unverseifbaren Bestandteilen von Belang, welche nach den früher beschriebenen Methoden erfolgt.

P. Neff[2]) verfährt zur Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile in Handelselaïnen, wie folgt:

10 g der Probe werden in einem kleinen, ca. 200 ccm fassenden Kolben abgewogen und 75 ccm 95 %igen Alkohols zugegeben.

---

[1]) Fres. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896. 109.

[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1901. 309.

Hierauf wird eine Lösung von 5 g Ätzkali in möglichst wenig Wasser zugefügt und durch $^3/_4$ Stunden hindurch am Rückflußkühler gekocht. Nun werden der heißen Flüssigkeit 50 ccm Wasser zugesetzt. Bei einem Gehalte von weniger als 3 % unverseifbaren Bestandteilen bleibt die Flüssigkeit meist klar. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter gebracht, mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt und mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion abgestumpft. Hierauf wird mit 50 ccm Petroläther (Siedepunkt 80° C.) ausgeschüttelt, 25 ccm Petroläther werden in ein Bechergläschen abpipettiert und abgedunstet, und der Rückstand wird bei 110° C. getrocknet und gewogen. Zweckmäßiger dürfte es sein, die Seifenlösung einige Male mit Petroläther auszuschütteln, die petrolätherische Lösung der Kohlenwasserstoffe mit Wasser zu waschen, abzudestillieren und den so erhaltenen Rückstand nach dem Trocknen zu wägen.

Die Gegenwart einer mehr als normalen Menge von Oxydations- und sekundären Produkten sauren Charakters wird von Allen durch Schütteln von 50 ccm Elaïn mit 1 ccm 10 %igen Ammoniaks und 50 ccm Wasser erkannt, beide Schichten sollen dadurch die saure Reaktion auf Lackmus verlieren.

Neutralfett und Kohlenwasserstoffe bestimmt man wie beim Stearin, feste Fettsäuren nach S. 218 ff.

Hat man ein Interesse daran zu erfahren, ob das Elaïn aus reinem Talg oder unter Mitanwendung vegetabilischer Fette oder aus diesen allein dargestellt sei, so versucht man den Nachweis der vegetabilischen Fette nach den in Abschnitt X. C. 4. angegebenen Methoden.

Nach Granval und Valser[1]) sollen die aus Preßtalg erhältlichen Fettsäuren schwer zu pressen und zu reinigen sein, weshalb der Preßtalg vor der Verseifung mit Leinöl versetzt werden soll, wobei überdies die festen Fettsäuren desselben (?) die Ausbeute erhöhen sollen. Das abfließende, leinölhaltige Elaïn ist als Wollspickmittel unbrauchbar. Die Angaben Granval-Valsers werden jedoch von anderen Fachmännern als im allgemeinen nicht den Tatsachen entsprechend bezeichnet.

Ein größerer Leinölsäuregehalt des Elaïns wird an der bedeutend erhöhten Jodzahl leicht erkannt.

Hazura[2]) weist diese Verfälschung unter Benützung der S. 165 beschriebenen Methode in folgender Weise nach:

---

[1]) Journ. Pharm. Chim. 1889. 19. 232.
[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1889. 283.

50 g des fraglichen Oleïns werden mit verdünntem, alkoholischen Kali auf dem Wasserbade verseift, die erhaltene Kaliseife vom Alkohol befreit und in 1 l Wasser gelöst. Diese Lösung, welche stark alkalisch sein muß, wird nun mit 1 l einer 5 %igen Lösung von Kaliumpermanganat langsam und unter Umrühren vermischt. Nach etwa 1/2—1 Stunde filtriert man vom gebildeten Manganhyperoxydhydrat ab, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und filtriert abermals von dem gebildeten Niederschlage ab. Das nun erhaltene Filtrat wird mit Ätzkali neutralisiert, auf etwa 300 ccm eingedampft und wieder mit Schwefelsäure angesäuert, wobei abermals ein Niederschlag entsteht.

Die saure Flüssigkeit wird nun, ohne den Niederschlag zu entfernen, mit Äther geschüttelt. Löst sich der Niederschlag vollständig in Äther auf, so besteht er nur aus Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$, und das Oleïn ist in diesem Falle frei von Leinölsäure.

Löst sich aber der Niederschlag nicht in Äther auf, so kann man schon mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein von Leinölsäure schließen. Um ganz sicher zu gehen, wird der in Äther unlösliche Niederschlag abfiltriert, einigemal aus Wasser oder Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und, nachdem er lufttrocken geworden, auf seinen Schmelzpunkt geprüft. Liegt derselbe über 160° C., so ist die Leinölsäure zweifellos nachgewiesen.

Hat man eine größere Menge des über 160° C. schmelzenden Oxydationsproduktes erhalten, so kann man zur weiteren Kontrolle dessen Säurezahl bestimmen. Dieselbe darf 150 nicht übersteigen, da die Säurezahl der Hexaoxystearinsäuren, welche in diesem Oxydationsprodukt enthalten sind, 147·3 beträgt.

Amagat und Jean[1]) erkennen den Leinölsäuregehalt mittels ihres Oleorefraktometers, in welchem die Elaïne folgende Ablenkungen zeigen:

Ölsäure aus Talg oder aus Talg und Palmöl	—36° bis —34°
Ölsäure mit 10 % Leinölsäuren	—29°
„ 20 „ „	—24°
„ 25 „ „	—23°
„ 40 „ „	—11°
Leinölsäuren	+29°

In gleicher Weise läßt sich der Gehalt an Wollfettsäuren ermitteln:

[1]) Mon. Scient. 1890. 346.

Ölsäure aus Talg oder aus Talg und Palmöl		— 34°
„ mit 10 % Wollfettdestillatelaïn		— 28°
„ „ 20 „	„	— 23°
„ „ 30 „	„	— 17°
„ „ 40 „	„	— 11°
„ „ 50 „	„	— 5°
Wollfettdestillatelaïn		+ 25°

Auch die durch Abpressen der Tranfettsäuren erhaltenen flüssigen Fettsäuren führen den Namen Elaïn. Sie besitzen einen bedeutenden Gehalt an stark ungesättigten Fettsäuren und oft einen höchst unangenehmen, von den bei der Verseifung entstehenden Basen (Cadaverin $C_5H_{16}N_2$, Guanidin $C_7H_{17}NO_2$ und Putrescin $C_{14}H_{12}N_2$) herrührenden Geruch. Um diese übelriechenden Stoffe zu entfernen werden die Tranfettsäuren nach Kaalund[1]) mit überhitztem Wasserdampf abgeblasen.

Stearinpech.

Der teerartige Rückstand von der Fettsäuredestillation (Goudron) wird gewöhnlich in einer separaten Blase bei ca. 300° C. nochmals mit überhitztem Wasserdampf destilliert, wonach eine schwarze dicke, oft asphaltartige Masse hinterbleibt, welche Stearinpech genannt wird, und ca. 2—3 % vom Gewichte der verarbeiteten Fette beträgt.

Donath[2]) untersuchte eine derartige Masse und fand, daß dieselbe ca. 21 % in Alkohol löslicher Bestandteile enthielt. Die alkoholische Lösung zeigte schwach saure Reaktion und Fluoreszenz. An verseifbaren Bestandteilen wurden ca. 9 % gefunden.

Bei der Destillation der Probe ergaben sich hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, welche zum Teile genügende Viskosität zeigten, um als Schmieröl verwendet werden zu können.

Übereinstimmend mit dieser letzten Beobachtung hat auch Stas konstatiert, daß sich bei der Destillation der rohen Fettsäuren bis zu 5 % Kohlenwasserstoffe bilden, und Cahours und Demarçay[3]) haben diese Kohlenwasserstoffe näher untersucht und einige derselben isoliert.

Auch Krey[4]) hat Stearinpech unter Druck destilliert und petroleumähnliche Kohlenwasserstoffe erhalten.

---

[1]) Dän. Pat. No. 2911 vom 16. Febr. 1899.
[2]) Chem.-Ztg. 1893. 1788.
[3]) Compt. rend. 53. 1568; Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1875. 10. 981.
[4]) Chem.-Ztg. 1894. 183.

Da es oft wünschenswert ist, Fettpeche (Stearinpech und auch Wollpech) von Petrolpech, den Rückständen der Erdöldestillation, zu unterscheiden, sei noch erwähnt, daß die weichen und mäßig harten Fettpeche durch einen verhältnismäßig bedeutenden Anteil an verseifbaren Anteilen und einen an Fett erinnernden Geruch charakterisiert sind. Harte Fettpeche enthalten bereits bedeutend weniger verseifbare Bestandteile, und bei den pechartigen Rückständen der Erdöldestillation sind die Gehalte an verseifbaren Bestandteilen minimal.

D. Holde und Marcusson[1]) fanden bei:

weichen und mäßig harten Fettpechen Säurezahlen zwischen	9·2	und	22·5
und Verseifungszahlen „	11·5	„	34·0
bei harten Fettpechen (6 Proben) Säurezahlen zwischen	0·2	„	4·0
und Verseifungszahlen „	2·2	„	7·2
und bei sehr dickflüssigen, weichen und harten Erdölrückständen Säurezahlen zwischen	0·1	„	1·2
und Verseifungszahlen „	1·1	„	2·6

Unter Umständen wird auch der beim Erhitzen der Fettpeche am Platinblech oder in der Eprouvette auftretende Akroleïngeruch diese erkennen lassen.

Sonst sei betreffs des Verhaltens der Fett- und Erdölpeche bei der Destillation und bei der Destillation mit Wasserdampf betreffs des spezifischen Gewichts der Peche und ihrer Destillate und der anorganischen Bestandteile der Fettpeche auf die oben zitierte Arbeit von Holde und Marcusson verwiesen.

Stearinpech (und auch Wollpech) finden Verwendung zur Gaserzeugung, zur Herstellung von Isolationsmasse für Kabel und zur Erzeugung von geruchloser Dachpappe.

Oleomargarin.

Zur Fabrikation von Oleomargarin wird nur frisches, nicht ausgelassenes Rindsnierenfett verwendet (s. Talg). Das Oleomargarin wird entweder direkt als Speisefett benützt oder zu Kunstbutter verarbeitet. Außerdem findet es auch bei der Herstellung von Kunstkäse Verwendung.

Die Konstanten des Oleomargarins hängen in erster Linie von der Temperatur ab, bei welcher das Produkt gepreßt wurde. Je niedriger diese ist, desto höher ist die Jodzahl.

---

[1]) Mitt. d. kgl. techn. Versuchsanstalt in Charlottenburg 1900. 18. 147.

Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über die Konstanten von Oleomargarinproben verschiedener Provenienz.

Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Hehnersche Zahl	Reichertsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Bei 15° C. 0·924—0·930 (Hager)	österreich. 33·7° C. (Pastrovich)	95·56 (Cornwall)	0·4—0·6 (Cornwall)	195—197·4 (Cornwall)	55·3 (v. Hübl)
Bei 100° C. 0·859 (Königs)		95·3 (Pastrovich)	0·99 (Sell)	192—200 (Thörner)	50·0 (Moore)
Bei 100° C. 0·859—0·860 (Sell)			0·1 (Pastrovich)	197·25 (Pastrovich)	amerikanisches 43·8—47 (Wallenstein) österr.-ungarisches 44—47·6 (Wallenstein) 48—64 (Thörner) österreichisches 46·08—46·29 (Pastrovich)

Schmelzpunkt der Fettsäuren	Erstarrungspunkt der Fettsäuren	Säurezahl der Fettsäuren	Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren
42·0° C. (v. Hübl)	39·8° C. (v. Hübl)	amerikanisches 201·8°—206·4°C.	österreichisches 273 (Pastrovich)
43·5°—44·6° C. (Pastrovich)	amerikanisches 41°—42·5° C. (Wallenstein) österreichisches 40·0°—42·2° C. (Wallenstein) österreichisches 41·1°—42·35° C. (Pastrovich)	österr.-ungar. 204·9—206·8 (Wallenstein)	

Wallenstein[1]) hat bei 15 Proben aus der Jodzahl und Säurezahl der Fettsäuren die Gehalte an den Triglyceriden der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure berechnet und folgende Resultate gefunden:

Trioleïn	50·8 — 55·2 %
Tripalmitin	30·2 — 40·0 „
Tristearin	6·8 — 19·0 „

Der Gehalt an Tripalmitin ist sohin ein beträchtlich höherer als im Preßtalg. Das Verhältnis von Tripalmitin zu Tristearin schwankte zwischen 100 : 17·9 und 100 : 62·9 während es im Talge meist 100 : 100 beträgt.

Die Unterscheidung des Oleomargarins und der Margarine, resp. der Kunstbutter von dem Butterfette erfolgt nach den bei den letztgenannten Fetten beschriebenen Methoden.

2. Paraffinkerzen.

Paraffin ist zum größten Teile ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2}. Es ist weiß, durchscheinend, kristallinisch, geruch- und geschmacklos und unzersetzt destillierbar.

Es wird aus den schweren Ölen, die bei der Destillation von Rohpetroleum oder Braunkohlenteer erhalten werden, in der Weise gewonnen, daß die vom Wasser befreiten Öle in Kristallisationsgefäßen, welche mit Rohren und Doppelmantel zur Aufnahme der Kühlsole versehen sind, einer niedrigen Temperatur ausgesetzt werden, wobei das Paraffin auskristallisiert. Die Kristalle werden durch Abpressen in Filterpressen, welche meist kühlbare Rahmen besitzen, von den schweren Ölen befreit, wobei gelbe Paraffinschuppen gewonnen werden. Durch Behandlung mit Petroleum oder mit leichten Mineralölen und neuerliches Pressen wird ein nahezu weißes Produkt erhalten, welches nur noch durch Behandlung mit Entfärbungspulver, Blutlaugensalzrückständen oder Thonolit (Tonerdesilikat), gereinigt wird.

Die Schmelz- und Erstarrungspunkte der verschiedenen Paraffinsorten (weiches und hartes Paraffin) variieren sehr, ebenso die spezifischen Gewichte. Sauerlandt[2]) gibt z. B. den Erstarrungspunkt des Paraffins zu 38°—82° C., das spezifische Gewicht zu 0·869—0·943 an. Allen fand das letztere bei 98°—100° C. (Wasser

[1]) Chem.-Ztg. 1892. 16. 884.
[2]) Chem.-Ztg. 7. 388.

von 15·5° C. = 1) zu 0·750 — 0·800. Je höher der Erstarrungspunkt, desto höher ist auch das spezifische Gewicht. Man bezeichnet das Paraffin nach seinem Erstarrungspunkte als 38grädiges, 82grädiges etc. Paraffin.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Paraffins haben Pawlewski und Filemonewicz[1]) eingehend untersucht. 1 g Ozokeritparaffin vom Schmelzpunkt 64°—65° C., Erstarrungspunkt 61° bis 63° C. und spez. Gew. 0·9170 bei 20° C. bedurfte zur vollständigen Lösung bei 20° C. 7·6 g Schwefelkohlenstoff, 8·5 g Petroleumbenzin (bis 75° C. siedend, spez. Gew. 0·7233), 41·3 g Chloroform, 50·3 g Benzol, 50·8 g Äther, 378·7 g Aceton, 453·6 g Alkohol von 99·5° Tr., 1447·5 g Methylalkohol, 1668·6 g Eisessig, 3826·2 g Essigsäureanhydrid und 330,000 g Alkohol von 75° Tr.

Für den Handel ist der Schmelzpunkt oder der demselben ziemlich nahe liegende Erstarrungspunkt maßgebend; je höher derselbe liegt, desto wertvoller ist das Produkt. Weichparaffin kann zur Erzeugung von Kerzen nicht Verwendung finden. Der Schmelzpunkt für Produkte, welche zu diesem Zwecke verwendet werden, liegt meist zwischen 52° und 58° C. Da die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Schmelzpunktes oder Erstarrungspunktes nicht unwesentlich differierende Angaben liefern, so muß zwischen Händler und Käufer die zu befolgende Methode vereinbart werden.

Zumeist sind die vom Verein für Mineralölindustrie in Halle a. S. vorgeschriebene, ferner die „amerikanische“ und die „schottische“ Methode im Paraffinhandel vielfach in Gebrauch. Die Hallenser Vorschrift lautet:

„Ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70° C. erwärmt, und auf das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Paraffins geworfen, so groß, daß es nach dem Zusammenschmelzen ein rundes Auge von etwa 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dies flüssig, wird in das Wasser ein Celsiussches Thermometer (zu beziehen von Ferd. Dehne oder von Jul. Herm. Schmidt in Halle a. S.) von der durch den Verein festgestellten Einrichtung so tief eingetaucht, daß das längliche Quecksilbergefäß ganz von Wasser bedeckt wird. In dem Augenblicke, wo sich auf dem Paraffinauge ein Häutchen bildet, wird der Erstarrungspunkt an der Skala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation muß das Becherglas durch eine Umgebung von Glastafeln sorgfältig vor Zugluft geschützt werden, und darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Skala das Paraffinauge nicht treffen.“

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. in Berlin 21. 2973.

Nach Engler gibt diese Methode sehr unsichere Resultate, wenn man nicht noch weitere, besondere Vorsichtsmaßregeln anwendet, und auch von Kißling[1]) und Singer[2]) wird sie ungünstig beurteilt. Weinstein[3]) führt an, daß die kapillarimetrische Methode, die Hallenser Methode und die folgende „amerikanische" Methode gleiche Resultate geben.

Amerikanische Methode. Man schmilzt eine genügende Menge des Paraffins in einem $3^3/_4$ Zoll weiten Becherglase und hängt ein Kugelthermometer so in die geschmolzene Masse ein, daß $^3/_4$ der Kugel sich in der Paraffinmasse befinden. Während des langsamen Abkühlens der flüssigen Masse wird die Temperatur abgelesen, bei welcher sich das erste Zeichen des Erstarrens zeigt.

Schottische oder englische Methode. Man schmilzt das Paraffin in einem Tiegel und rührt mit dem Thermometer um, bis die Hälfte wieder erstarrt ist. Dann bleibt das Thermometer einen Augenblick stehen und zeigt den „Schmelzgrad" an.

Finkener[4]) hat für die neueren, zolltechnischen Vorschriften in Deutschland für Ceresin und Paraffin die folgende Methode znr Bestimmung des „Tropfpunktes" (d. i. des Punktes, bei welchem ein an einem Glasstab von 8 mm Dicke hängender Tropfen der zu untersuchenden Probe beim langsamen Erwärmen in einem nicht luftdicht verschlossenen, 30 mm weiten und 250 mm hohen Reagensglase abfällt) vorgeschlagen:

Das, wie erwähnt dimensionierte Reagensglas wird zu $^4/_5$ in Wasser getaucht, dessen Temperatur von Minute zu Minute um 1^0 C. steigt. Neben dem Glasstabe wird in dem Reagensglase das Thermometer in der Weise angebracht, daß sein Quecksilbergefäß sich in gleicher Höhe mit dem Tropfen 30 mm vom Boden des Reagensglases entfernt befindet. Die Größe des Tropfens ist bei der Herstellung durch etwa 10 mm tiefes Eintauchen des Stabes in die auf einem Wasserbade schmelzende Masse so zu bemessen, daß der erstarrende Tropfen unter der ebenen Endfläche des Stabes nahezu eine Halbkugel bildet. Wenn notwendig, wird das Eintauchen wiederholt. Stab und Thermometer sollen gleichweit von der Achse des Reagensglases entfernt ein. Die Temperatur, bei welcher der Tropfen abfällt, wird abgelesen.

Nach Holde[5]) erhält man nach diesem Verfahren bei Wiederholungsversuchen mit dem gleichen Materiale keine genügend

---

[1]) Chem.-Ztg. 1898. 209.
[2]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 65.
[3]) Chem.-Ztg. 1887. 784.
[4]) Mitt. a. d. kgl. Techn. Versuchsanstalt in Berlin 1899. 100.
[5]) Mitt. a. d. kgl. Techn. Versuchsanstalt in Berlin 1899. 103.

übereinstimmenden Zahlen, wenn man nicht eine Reihe von Fehlerquellen genau beachtet. Bringt man zu viel Material auf den Glasstab, so tritt frühzeitiges, bei Auftragung von zu wenig Material verspätetes Abfallen des Tropfens ein. Holde empfiehlt, das Stäbchen zweimal (und zwar das zweite Mal erst nachdem die erste Schicht erstarrt ist), in die geschmolzene Masse zu tauchen. Ferner ist die Dicke der Thermometerkugel bei Ausführung der Versuche von Belang. Bei zu dicken Kugeln nehmen letztere trotz langsamer Wärmezufuhr nicht schnell genug die Temperatur der Luft im Reagensglase an. So geben beispielsweise Thermometer mit 13 mm weiten Quecksilbergefäßen um 1°—2° C. niedrigere Tropfpunkte als solche mit 5 mm weiten Quecksilbergefäßen.

Bemerkt sei noch, daß L. Singer[1]) einen „Normalapparat“ zur Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes von Paraffin konstruiert und ein Verfahren angegeben hat, nach welchem das Schmelzen von großen, kleinen und kapillaren Mengen von Paraffin beobachtet werden kann, und daß ferner R. Kißling[2]) eine Methode zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffin ausgearbeitet hat.

Am zweckmäßigsten dürfte es wohl der Einheitlichkeit halber sein, die Ermittlung des Erstarrungspunktes von Paraffin und Ceresin nach den S. 124 ff. beschriebenen Methoden von Dalican, Wolfbauer oder Shukoff vorzunehmen.

Die Menge der mechanischen Verunreinigungen in Paraffin kann durch Einschmelzen einer größeren Menge der Probe, Absitzenlassen der Verunreinigungen bei einer etwas über der Schmelztemperatur liegenden Temperatur, Abgießen der Hauptmenge des geschmolzenen Paraffins, Auflösen des Restes in Petroläther und Filtrieren der Verunreinigungen auf ein getrocknetes, gewogenes Filter bestimmt werden. Der Rückstand am Filter wird mit Petroläther nachgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Die Ermittlung des Wassergehaltes in Paraffin kann in der Weise erfolgen, daß eine größere Menge der Probe in einem kubizierten Zylinder bei einer etwas über der Schmelztemperatur des Produktes liegenden Temperatur einige Zeit sich selbst überlassen wird, wobei sich das Wasser absetzt. Die Menge desselben kann abgelesen werden.

Vaseline. Unter diesem Namen werden die zwischen den schweren Mineralölen und dem Paraffine stehenden, salbenartigen

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1895. No. 7.
[2]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 141.

Kohlenwasserstoffe zusammengefaßt. Der Erstarrungspunkt derselben liegt zwischen 37° und 50° C. Gelbe Vaseline soll nach M. Hochnel[1]) mit der gleichen Menge Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) geschüttelt nach 6 Minuten, und weiße Vaseline nach 15 Minuten das Chamäleon noch nicht entfärben.

Die Jodzahl der amerikanischen Vaseline liegt zwischen 7 und 12, die der deutschen unter 5.

Nachdem es möglich ist, durch Zusammenschmelzen von Mineralölen mit Paraffinen vaselinartige Mischungen zu erhalten, ist die Unterscheidung derartiger Mischungen von natürlicher Vaseline von Wichtigkeit. Dieselbe kann nach Hochnel durch Bestimmung der Viskosität erfolgen. Beträgt dieselbe bei 60° C. weniger als 3 (Engler), so liegt Paraffinsalbe vor.

Die Vaseline findet als Salbengrundlage ausgebreitete Verwendung.

3. Ceresinkerzen.

Rohmaterial. Das Rohmaterial für die Bereitung des Ceresins bildet der Ozokerit (Erdwachs). Derselbe wurde früher zum Teil zum Zwecke der Paraffingewinnung destilliert, gegenwärtig wird er aber, zum mindesten auf dem Kontinente, ausschließlich auf Ceresin verarbeitet. Zur Gewinnung des Ceresins wird der Ozokerit mit Schwefelsäure von 66° B. (10 %) raffiniert, und darauf noch durch Behandlung mit den Rückständen der Blutlaugensalzfabrikation gereinigt.

Die Farbe des Ozokerites schwankt zwischen reingelb und dunkelbraun, gute Sorten sind knetbar und schmelzen gegen 70° C. Als natürliche Verunreinigungen sind vornehmlich Wasser, Mineralöle und Ton (Lep) zu nennen. Je länger und sorgfältiger der Ozokerit ausgeschmolzen ist, desto weniger von diesen Verunreinigungen enthält er. Er wird zuweilen betrügerischerweise mit Petroleumteer versetzt.

Die Untersuchung des Ozokerites beschränkt sich auf die Bestimmung des Verlustes beim Erhitzen auf 150° C., welcher 5 % nicht übersteigen soll, auf die Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes und des Gehaltes an erdigen Beimengungen. Zu letzterem Zwecke schneidet man aus der unteren Seite der Blöcke kegelförmige Stückchen heraus und löst sie in Benzin. Es darf kein Rückstand bleiben.

Das Erdwachs selbst ist, abgesehen von den genannten Beimengungen, verschieden zusammengesetzt, indem es aus wech

[1]) Pharm. Post 1901. 281.

selnden Mengen von Kohlenwasserstoffen, sauerstoffhaltigen, wachsähnlichen und bei fehlerhaft geleitetem Schmelzprozeß auch asphaltartigen Substanzen besteht. Daher gibt nur eine Probe-raffination sicheren Aufschluß über den Wert eines Ozokerites. B. Lach[1]) führt dieselbe in kleinem Maßstabe in folgender Weise aus:

In einer tarierten Schale werden 100 g Erdwachs mit 20 g rauchender Schwefelsäure so lange bei 170°—180° C. unter stetem Rühren behandelt, bis keine schweflige Säure mehr entweicht. Dann ist die Schwefelsäure vollständig aufgebraucht. Die durch Zurückwägen konstatierte Gewichtsabnahme gibt den Verlust durch Verflüchtigung an. In die heiße Masse rührt man 10 % ihres Gewichtes Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstände) ein, welches man vorher bei 140° C. getrocknet hat, läßt erkalten und wägt etwa den zehnten Teil der Masse in Form kleiner Schuppen in ein zylindrisches, vorher gewogenes Filter ein, welches man dann im Soxhletschen Apparate mit bei 60°—80° C. siedendem Petroleumbenzin extrahiert. Aus dem nach dem Abdestillieren des Benzins und Trocknen bei 180° C. verbleibenden Rückstande berechnet man die Ausbeute an gebleichter Ware. Je nachdem man auf gelb, weiß oder extrafein arbeitet, kann man den Zusatz an Schwefelsäure dem Großbetriebe anpassen.

Eine Vorschrift, welche mehr den Operationen im Fabriksbetriebe nachgebildet ist und auch Aufschluß darüber gibt, ob ein Ozokerit leicht oder schwer zu reinigen ist, ist die folgende:

500 g der Probe werden in einem glasierten Topfe von etwa 5/4 l Inhalt geschmolzen und einige Zeit auf eine Temperatur von 138° C. erhitzt, bis die Masse nicht mehr schäumt, und alle leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe und Wasser entfernt sind. Hierauf wird die Gewichtsabnahme bestimmt. Alsdann wird der Topf in ein Wasserbad von 88°—92° C. gebracht, und nachdem der Inhalt diese Temperatur angenommen hat, werden 10 % des Gewichtes einer Mischung von zwei Volumteilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Volumen Nordhäuservitriolöl zugesetzt und eingerührt. Das Rühren wird so lange fortgesetzt, bis keine Entwicklung von schwefliger Säure mehr statt hat, und bis ein Tropfen, auf eine Glasplatte gebracht, zeigt, daß der „Asphalt" sich gut abscheidet. Man läßt noch 2 Stunden bei 88°—92° C. absitzen, gießt das Rohwachs ab und wägt es, oder man trachtet nach dem Erstarren den ganzen Kuchen aus dem Topfe zu bekommen, und entfernt den Asphalt mechanisch. 200 g von

---

[1]) Chem.-Ztg. 9. 105

diesem Wachse werden hierauf auf 186°—188° C. erhitzt, wobei noch etwas Schwefelsäure fortgeht und noch eine kleine Menge Asphalt abgeschieden wird. In dieses Wachs werden nun 20 $^0/_0$ des Gewichtes Entfärbungspulver eingetragen, einige Zeit auf 150° C. erhitzt und warm filtriert. Die Farbe des Filtrates zeigt, je nachdem sie mehr oder weniger gelb ist, an, ob das Muster leichter oder weniger leicht zu reinigen ist.

Eine Proberaffination von Ozokerit, bei welcher nur 5 g Substanz verwendet werden, wurde von E. v. Boyen[1]) vorgeschlagen.

Ceresin. Das raffinierte Erdwachs führt den Namen Ceresin. Gutes Ceresin soll wachsartig, von muschligem Bruch und geruchlos sein. Es ist weiß oder gelb und wird häufig mit Kurkuma, Gummigutt, Paprika oder Teerfarbstoffen gefärbt. Schüttelt man gefärbtes, geschmolzenes Ceresin mit Alkohol, so gehen die Farbstoffe in Lösung.

Es schmilzt bei 61°—78° C., zuweilen auch höher und hat 0·918—0·922 spez. Gew. Als Verfälschungen kommen weiches Paraffin, oxydiertes Kolophonium, und zur Erhöhung des Schmelzpunktes Carnaubawachs vor.

Kolophonium kann mit Hilfe der Säurezahl und der Liebermann-Storchschen Harzreaktion und Carnaubawachs an der Verseifungszahl und der Acetylzahl des unverseifbaren Anteiles erkannt werden.

Am schwierigsten gestaltet sich der Nachweis von Paraffin in Ceresin. Zu demselben soll die Probe mit absolutem Alkohol erwärmt und hierauf erkalten gelassen werden. Werden von dieser Lösung einige Tropfen auf einem Objektglas verdunsten gelassen, so soll bei Gegenwart von Paraffin der Rückstand unter dem Mikroskope kristallinisch erscheinen.

Die von Finkener[2]) vorgeschriebene Unterscheidung von reinem Ceresin von solchem, welches mit Paraffin versetzt worden ist, durch Bestimmung des Tropfpunktes (siehe Paraffinkerzen), dessen Grenze für Ceresin 66° C. sein soll, ist insoferne nicht einwandfrei, als man auch Mischungen von Ceresin mit Paraffin herzustellen imstande ist, deren Tropfpunkt über 66° C. liegt und reine Paraffine aus Bogheadkohle an und für sich einen höheren Schmelzpunkt als 66° C. (bis gegen 80° C.) besitzen können (Holde).[3])

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 383.
[2]) Mitt. a. d. techn. Versuchsanst. in Berlin 1899. 100.
[3]) Mitt. a. d. kgl. techn. Versuchsanst. in Berlin 1899. 103.

Zur genauen Untersuchung des Ceresins benutzt man die im Abschnitt VIII angegebenen Methoden.

4. Wachskerzen.

Die Prüfung des Materiales der Wachskerzen ist unter „Bienenwachs“ ausführlich beschrieben. Da die Wachskerzen nicht gegossen, sondern gezogen werden, so wird es sich in manchen Fällen empfehlen, die einzelnen, konzentrischen Schichten abzulösen, was häufig möglich ist, und jede einzelne oder zum mindesten das Wachs von der Peripherie und vom Zentrum getrennt zu untersuchen.

B. Seifen.

Der wesentliche Bestandteil der Seifen des Handels ist neutrales, fettsaures Kali oder Natron. Die Kaliseifen sind weich, weshalb sie auch Schmierseifen genannt werden, die Natronseifen hart.

Die Natronseifen sind entweder Kernseifen, geschliffene oder gefüllte Seifen.

Die Kernseife wird durch Kochen des Fettes mit Natronlauge und Aussalzen mit Kochsalz dargestellt, und die in krümeligen Massen ausgeschiedene Seife durch passende Operationen vereinigt und gereinigt. Sie ist die reinste Seife und besitzt den geringsten Wassergehalt.

Die geschliffene Seife wird durch Kochen der Kernseife mit Wasser oder schwacher Natronlauge bereitet, wobei die Seife Wasser aufnimmt.

Die gefüllte Seife wird meist aus Kokosöl mit oder ohne Zusatz anderer Fette hergestellt. Kokosöl- und Palmkernölseifen lassen sich infolge ihres hohen Gehaltes an Laurinsäure etc. nicht aussalzen, daher bleibt die ganze Glycerinmenge, ferner die Salze, welche dem Ätznatron beigemischt sind, die sonstigen Verunreinigungen und die ganze in der Natronlauge enthaltene Wassermenge in der Seife. Trotzdem erscheint die Seife trocken und hart. Erwähnt sei noch, daß sowohl Kokosöl als auch Palmkernöl durch starke Lauge bereits in der Kälte leicht verseift werden.

Auch die Kaliseifen dürfen nicht ausgesalzen werden, da sie sich sonst in Natronseifen umsetzen würden. Sie enthalten

daher neben fettsaurem Alkali noch Glycerin, überschüssiges Kalihydrat oder Fett, Salze und Verunreinigungen.

Der Wassergehalt der Seifen ist ein sehr verschiedener. Er schwankt bei Kernseifen, je nachdem dieselben mehr oder weniger ausgetrocknet sind, meist zwischen 10 und 30 %. Höher, etwa bis 50 %, kann der Wassergehalt bei Kaliseifen (Schmierseifen) steigen. Kokosöl- und Palmkernölseifen können unter Umständen noch höhere Wassergehalte besitzen.

Die Eigenschaften der Seifen variieren, je nachdem die eine oder die andere Fettsäure, Natron- oder Kaliseife vorwiegt, und die Praxis muß entscheiden, welche Seife für einen speziellen Zweck die besten Resultate gibt. Zum Teile mit Rücksicht auf die Verwendungsart der Seife und zum Teile zur Verbilligung derselben werden vielfach fremde Beimengungen wie Harzseifen, Naphtensäureseifen,[1]) Wasserglas, Soda, Borax und Tonerdenatron der Seife zugemischt.

Außer diesen wirksamen Bestandteilen enthalten die Seifen häufig noch andere Substanzen, die entweder nur zur Gewichtsvermehrung dienen, somit als Verfälschungen zu betrachten sind (Kreide, Schwerspat, Kaolin, Talk, Ton, Gips, Asbest, Stärke, Dextrin, Leim, Zucker etc.), oder dazu bestimmt sind, dem Produkt ein gefälliges Aussehen zu geben, dasselbe zu parfümieren oder bestimmten, kosmetischen Zwecken zu dienen. Hierher sind Farbstoffe unorganischer oder organischer Natur, ätherische Öle, Nitrobenzol, Alkohol, mit Formaldehyd gefälltes Albumin, Lanolin und Glycerin zu rechnen. Den Seifen werden ferner noch oft Petroleum und Mineralöle (z. B. Vaselinöl) einverleibt. Außerdem seien die Zusätze von Phenolen, Sublimat etc., durch welche der Seife eine bakterientötende Wirkung verliehen werden soll, und von Schwefel, Teer, Jodoform etc., welche zur Erzeugung von pharmazeutischen Seifen vielfach verwendet werden, erwähnt.

Will man ein Urteil über den Wert einer Seife gewinnen, so bestimmt man vor allem ihren Gehalt an Wasser, Alkali und Fettsäuren. Die Untersuchung gestaltet sich sehr einfach, wenn der Seife keine fremden Substanzen zugesetzt sind. Dann kann das nach der unten angegebenen Vorschrift bestimmte „Gesamtfett“ direkt als Fettsäuren in Rechnung gezogen werden, auch wird man sich dann mit der Ermittlung des „Gesamt-Alkaligehaltes“ zufrieden geben.

---

[1]) Wischin, Zeitschr. f. ang. Chem. 1900. 507 u. Ulzer, Zeitschr. f. ang. Chem. 1900, Heft 50.

1. Analyse der reinen Seifen.

a) Wasserbestimmung.

Sowohl zur Wasser- als auch zu den anderen Bestimmungen soll die zur Untersuchung bestimmte Probe nicht der Oberfläche der Seife entnommen, sondern aus der Mitte des Stückes herausgeschnitten sein, so daß die an der Luft ausgetrockneten Partien vollständig entfernt sind. Die Seife wird überdies zweckmäßig vor dem Zerschneiden in einem Wägefläschchen gewogen, da sie während des Zerkleinerns schon Wasser verliert.

Stärker wasserhaltige Seifen können nicht direkt bei 100° C. getrocknet werden, da sie bei dieser Temperatur infolge ihres großen Wassergehaltes schmelzen und sich sodann mit einem Häutchen überkleiden, welches die Wasserdämpfe nicht durchläßt. Man erhält gute Resultate nach einer der drei folgenden Methoden:

1. Man trocknet ca. 10 g der im Stück in einem Wägegläschen abgewogenen und dann möglichst verlustlos geschabten Seife, um das Zusammenschmelzen zu verhüten, zuerst bei 60°—70° C., dann bei langsam bis 100°—105° C. steigender Temperatur bis zum konstanten Gewichte. Die Operation kann zweckmäßig auf einem großen Uhrglase vorgenommen werden, welches man zur Wägung mit einem zweiten, luftdicht aufgeschliffenen bedeckt. Seifen mit freiem Alkali werden in kohlensäurefreier Luft getrocknet, oder man bestimmt das Wasser nach Ermittlung aller anderen Bestandteile aus der Differenz (Löwe).[1])

2. Man wägt ein Becherglas von ca. 100 ccm Inhalt, dessen Boden bis zu einer Höhe von ca. 1·3 cm mit ausgeglühtem Quarzsand bedeckt ist, samt einem Glasstabe, bringt sodann ca. 5 g der Seife, welche aus einem Wägegläschen herausgewogen werden, hinein, gibt etwa 25 ccm Alkohol hinzu und erwärmt unter zeitweiligem Umrühren mit Hilfe des Glasstäbchens auf dem Wasserbade und zuletzt im Trockenkasten bei 110° C. bis zur Gewichtskonstanz. Der Gewichtsverlust ist Wasser (Gladding).[2])

3. Am raschesten und für technische Zwecke hinreichend genau kommt man in folgender Weise zum Ziele: ca. 10 g der im Stück im Wägegläschen gewogenen und dann möglichst verlustlos zerkleinerten Probe werden in einem weiten Porzellantiegel

[1]) Wagners Jahresbericht 1879. 512.

[2]) Chem.-Ztg. 7. 568; ähnlich verfährt auch P. Bohrisch, Chem.-Ztg. 1901. 395.

auf dem Sandbade mit einer kleinen Flamme erhitzt, wobei man beständig umrührt und die größeren Klumpen mit einem mitgewogenen Glasstabe zerdrückt, dessen Ende mit der Feile gekerbt und rauh gemacht ist. Die Operation dauert meist 20—30 Minuten, sie ist zu Ende, wenn sich nach Entfernung der Flamme eine über den Tiegel gehaltene Glasplatte nicht mehr beschlägt. Ein Anbrennen der Seife, welches sich sogleich durch den Geruch zu erkennen geben würde, ist sorgfältig zu vermeiden (Watson Smith).[1])

Simand[2]) hält zur Wasserbestimmung in Seifen durch Erhitzen auf 105° C. vollständig entwässertes, fettes Öl vorrätig. 5—10 g Seife werden in einer mit einem kurzen Thermometer tarierten Porzellanschale abgewogen, mit 100 g Öl übergossen und unter Umrühren mit einem Thermometer so lange auf einem Drahtnetze auf 105° C. erwärmt, bis keine Dampfblasen mehr entweichen. Harte Seifen übergießt man zuerst mit einigen Grammen Wasser, läßt einige Zeit stehen, bis die Seife erweicht ist, und fügt dann erst das Öl hinzu.

Bezüglich der Wassergehaltsbestimmungen in Seifen durch Trocknen (bei 95°—100° C.) seien hier noch einige Beobachtungen von Shukoff und Nogin,[3]) welche diese Methoden nicht empfehlen, angeführt. Die Genannten erhielten beim Trocknen von 11·077 g einer Seife in dünnen Schnitten

nach	20	Stunden . .	6·721 g
„	40	„ . .	6·654 „
„	60	„ . .	6·620 „
„	80	„ . .	6·594 „
„	90	„ . .	6·587 „

Nach ihren Angaben, welche noch weiterer Bestätigung bedürfen, sollen sich in Seifen nach dem Trocknen weniger Fettsäuren vorfinden, als vor demselben; in zwei Proben wurden

vor dem Trocknen . .	51·9	und	49·1 % und
nach „ „ . .	51·3	„	48·5 % Fettsäuren

gefunden.

Der Wassergehalt von Seifen, die freies Alkali, Alkohol, ätherische Öle oder größere Mengen Glycerin etc. enthalten, kann nicht durch die Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen er-

---

1) Journ. Soc. Dyers & Colourists I. 31.

2) Der Gerber 1891. No. 388—391.

3) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 205.

mittelt werden, er ergibt sich nach Bestimmung der anderen Bestandteile aus der Differenz.

Hier sei auch noch bemerkt, daß auch sonst vielfach der Wassergehalt der Seifen aus der Differenz berechnet wird, und daß eine einheitliche Methode für diese Bestimmung bisher nicht akzeptiert wurde.

b) Bestimmung des Alkaligehaltes.

α) Freies Alkali.

Freies Alkali (Alkalihydroxyd) soll sich in guten Seifen nicht vorfinden. Es ist insbesondere bei der Verwendung der Seifen in der Seidenindustrie als schädlich zu bezeichnen, da es der Seide ihren Glanz nimmt.

Qualitativer Nachweis. Tritt bei Zusatz von etwas Phenolphtaleïn zur alkoholischen Lösung einer Seife Rotfärbung ein, so ist freies Alkali vorhanden.[1]) Alkoholische Lösungen weicher Seifen, welche gewöhnlich Phenolphtaleïn röten, verlieren nach Draper[2]) diese Eigenschaft nach dem Filtrieren. Diese Tatsache dürfte vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß technisches Ätzkali, welches zur Herstellung der weichen Seifen verwendet wird, kleine Mengen von Ätznatron enthält, und daß in der fertigen Seife zumeist nur Ätznatron nicht an Fettsäure gebunden vorhanden ist. Durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft beim Filtrieren wird in Alkohol unlösliches Natriumkarbonat gebildet, welches am Filter bleibt. Neben der Prüfung mit Phenolphtaleïn auf freies Alkali sind noch eine Reihe von Vorschlägen für diesen qualitativen Nachweis gemacht worden. So verreibt man nach Stas die Seifenlösung mit Calomel, welches bei Gegenwart von freiem Alkali durch die Bildung von Quecksilberoxydul geschwärzt wird. Nach Stein[3]) läßt sich Quecksilberchlorid für den gleichen Zweck weit bequemer verwenden. Man kann die Seifenlösung damit vermischen, wobei man bei Gegenwart von freiem Alkali eine rote Fällung erhält, oder den frischen Schnitt damit befeuchten. Bei Anwesenheit von sehr viel Chlorkalium ist die Probe nicht brauchbar, weil

---

[1]) Wenn eine Kaliseife vorliegt, so ist auch die Möglichkeit vorhanden, daß die Rötung durch eine minimale Menge von gelöstem, kohlensaurem Kali verursacht wird.

[2]) Chem.-Ztg. Rep. 1887. 119.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 292.

dann keine rote Färbung, sondern eine weiße Trübung entsteht. Nashold verwendet salpetersaures Quecksilberoxydul, welches eine schwarze Färbung gibt. Die Reaktion ist empfindlicher als mit Quecksilberchlorid und im Gegensatze zu dieser auch bei Harzseifen anwendbar.

Zur quantitativen Bestimmung des freien Alkalis löst man nach Hope[1]) ca. 30 g der Seife in absolutem Alkohol, wodurch fettsaures und freies Alkali in Lösung gebracht werden, während kohlensaures (eventuell auch kieselsaures und borsaures) Alkali zurückbleibt, filtriert die heiße Lösung ab, wäscht mit Alkohol nach und titriert das unter möglichstem Ausschluß von Kohlensäure der Luft erhaltene Filtrat unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure. Stärker wasserhaltige Seifen werden zweckmäßig vorgetrocknet, da sonst die Möglichkeit vorhanden ist, daß der durch das Wasser verdünnte Alkohol etwas Alkalikarbonat (Silikat, Borat) auflöst.

Umständlicher und weniger genau ist das Verfahren von Moffit, nach welchem 10 g Seife in 150—180 ccm Alkohol gelöst und filtriert werden. Der Rückstand wird im Warmwassertrichter mit warmem Alkohol gewaschen und ein Strom gut gewaschener Kohlensäure auf die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet, wodurch sich das Alkali als Karbonat ausscheidet. Man läßt der Flüssigkeit Zeit, sich zu klären, erwärmt im Wasserbade, filtriert, wäscht den Rückstand mit warmem Weingeiste aus, löst ihn in Wasser und titriert. Hier sei erwähnt, daß für den Fall, daß das freie Alkali von Ätzkali (und nicht Ätznatron) herrühren sollte, die Möglichkeit vorhanden ist, daß sich etwas Kaliumkarbonat in dem Weingeiste löst.

Spaeth[2]) hat, um nicht zum Auflösen der Seife eine so große Menge von Alkohol benutzen zu müssen, und dem Übelstande, daß die alkoholische Seifenlösung während des Filtrierens erstarrt, zu begegnen, eine Extraktion der Seife in der folgenden Weise vorgeschlagen.

Der durchlöcherte Boden eines Gläschens[3]) von der Form der gewöhnlichen Wägegläschen wird mit einer, einige Centimeter dicken Schichte von ausgeglühtem Asbest bedeckt, darauf eine Scheibe Filtrierpapier, und über diese eine in das Gläschen passende, durchlöcherte Glasplatte gelegt. Das bei 105° C. getrocknete Gläschen wird gewogen, und in dasselbe 5—6 g der feinst ge-

[1]) Chem. News 43. 219.
[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1896. 5.
[3]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1893. 513.

schabten Seife gebracht, welche nun erst bei 30°—50° C., dann langsam höher, und schließlich bei 105° C. getrocknet wird. Nach dem Trocknen kommt das Gläschen in einen Soxhletschen Extraktionsapparat, und wird mit absolutem, säurefreiem Alkohol extrahiert. Nach beendeter Extraktion kommt das Gläschen abermals in den Trockenschrank, wird wieder bei 105° C. getrocknet, und abermals gewogen, und so ein Gehalt an wasserlöslichen Salzen (Karbonaten, Chloriden, Sulfaten, Boraten, Silikaten) und eventuellen groben Verfälschungen wie Kreide, Ton, Stärke, Dextrin etc. gefunden.

Der wasserlösliche Teil dieses in Alkohol unlöslichen Rückstandes wird dann in der Weise bestimmt, daß man das Gläschen auf einem Saugapparate, wie er beim Goochschen Tiegel (Tiegel mit durchlöchertem Boden) verwendet wird, mit Wasser behandelt. Statt des Fläschens kann auch ein entsprechend großer Goochscher Tiegel angewendet werden.

Die extrahierte Seife kann alsdann direkt zur Bestimmung des freien Alkalis, aber auch zur Bestimmung der Fettsäuren und des gebundenen Alkalis benutzt werden.

Von verschiedenen Seiten ist die Ansicht ausgesprochen worden, daß eine Seife zugleich freies Alkali und freie Fettsäuren enthalten könne, und es sind namentlich medizinische Seifen in dieser Richtung geprüft worden. Worauf sich diese Ansicht stützt, erscheint einigermaßen unklar, da kein Zweifel darüber besteht, daß sich Fettsäure und Alkali sofort vereinigen, wenn man die Seife in Alkohol löst, andrerseits aber beim Lösen in Wasser eine teilweise Dissoziation von Seife in Alkali und saures, fettsaures Alkali eintritt. Deshalb ist es sehr fraglich, ob die nach dem folgenden Verfahren ermittelten Mengen von freier Fettsäure und freiem Alkali schon in der Seife vorhanden waren oder sich erst beim Auflösen durch Dissoziation gebildet haben.

Dieterich[1]) löst nämlich 1 g Seife je nach ihrer Art in 20 bis 50 ccm Wasser, versetzt mit so viel Chlornatrium, daß ein kleiner Rest desselben ungelöst bleibt, filtriert die ausgesalzene Seife ab, wäscht mit etwas gesättigter Kochsalzlösung nach, löst den Rückstand in Wasser, salzt nochmals in gleicher Weise aus und titriert das freie Alkali mit $^1/_{100}$-Normalschwefelsäure und Phenolphtaleïn als Indikator.

Die zweimal ausgesalzene Seife löst man in 30 ccm absoluten Alkohols unter Erhitzen auf dem Wasserbade, titriert die freie

---

[1]) Helfenberger Annalen 1887. 1888. 1889.

Fettsäure mit $^{1}/_{100}$-Normalkalilauge und berechnet auf Ölsäure. In einer besonderen Probe bestimmt man die Kalimenge, welche zur Neutralisation von 30 ccm des Alkohols notwendig ist, und zieht dieselbe von der erst gefundenen ab.

Keine der von Dieterich auf diese Weise untersuchten Seifen war alkalifrei, der Gehalt an freiem Alkali betrug zwischen 0·22 und 1·68 %. Der Gehalt an freien Fettsäuren schwankte zwischen 0·0 und 2·20 %.

R. E. Divine[1]) empfiehlt, das freie Alkali in Seifen mit alkoholischer $\frac{n}{10}$-Stearinsäurelösung (!) abzutitrieren.

β) *Kohlensaures Alkali.*

Zur Bestimmung der Alkalikarbonate extrahiert man den beim Lösen der Seife in absolutem Alkohol verbleibenden Rückstand in Wasser und titriert unter Anwendung von Methylorange als Indikator. Nach F. M. Horn[2]) gibt diese Methode nur dann richtige Resultate, wenn die Seife vorher unter den S. 319, 1 angegebenen Vorsichten und zuletzt bei 120° C. getrocknet wurde, weil sonst der Wassergehalt der Seife den Alkohol verdünnt, und auch Karbonate in Lösung gehen. Es sei hervorgehoben, daß bei Gegenwart von Natriumsilikat oder Natriumborat auch durch diese Salze ein Säureverbrauch bedingt wird, und daß insbesondere in diesem Falle nur eine direkte Kohlensäurebestimmung, bei welcher die Seife mit Salzsäure zerlegt und die Kohlensäure im Natronkalkrohr aufgefangen und gewogen wird, genaue Resultate gibt. Um in dem Kolben, in welchem die Zersetzung der Seife vorgenommen wird, das Auftreten eines Siedeverzuges zu verhindern, ist es zweckmäßig, einige Stückchen reinen, mit verdünnter Salzsäure ausgekochten und dann gewaschenen Bimssteines in den Kolben zu geben.

Ein anderes Verfahren ist das folgende:[3])

25—50 g der Seife werden in einem ca. 300 ccm fassenden Becherglase unter mäßigem Erwärmen in 150 ccm Wasser aufgelöst und mit so viel reinem Kochsalz versetzt, daß ein kleiner Teil desselben ungelöst bleibt. Dann hat sich die Natronseife vollständig ausgeschieden. Man filtriert ab, wäscht mit kalter Kochsalzlösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22. 693.
[2]) Zeitschr. f. d. Chem. Industrie 1887. 85.
[3]) Graeger, Polyt. Notizblatt 12. 177.

aus und ermittelt die zur Neutralisation des Filtrates notwendige Anzahl Kubikcentimeter Normalsäure. Daraus läßt sich die Summe des freien und des an Kohlensäure gebundenen Alkalis berechnen; nach Abzug des nach Hope ermittelten freien Alkalis erhält man das an Kohlensäure gebundene, vorausgesetzt, daß Silikate und Borate nicht zugegen sind.

γ) Gesamtalkaligehalt.

Die Summe des freien, des an Kohlensäure (Borsäure und Kieselsäure) und des an Fettsäuren (und Petrol- und Harzsäuren) gebundenen Alkalis bildet das Gesamtalkali.

Man löst 30 g Seife in heißem Wasser, setzt 50—100 ccm Normalschwefelsäure hinzu, erwärmt zur Abscheidung der Fettsäuren, wobei man 20 g Stearinsäure hinzusetzt, falls die Fettsäuren bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, läßt erkalten und filtriert. Das ganze Filtrat oder einen aliquoten Teil desselben titriert man mit Natronlauge zurück, wobei man zweckmäßig Methylorange als Indikator verwendet.

Das an Fettsäuren gebundene Alkali wird gefunden, wenn man das freie und das an Kohlensäure (Borsäure und Kieselsäure) gebundene von dem Gesamtalkali abzieht. Oder man verdünnt die alkoholische Lösung, welche man zur Bestimmung des freien Alkalis nach Hope (s. oben) genau mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure neutralisiert hat, mit Wasser, vertreibt den Alkohol durch Eindampfen, setzt nun eine gemessene Menge Normalschwefelsäure hinzu und verfährt weiter wie bei der Bestimmung des Gesamtalkaligehaltes (Leeds).

Hat eine qualitative Vorprüfung der Seife ergeben, daß sie Kali und Natron enthält, und will man das Gewichtsverhältnis der beiden Basen ermitteln, so zerlegt man eine Probe mit Salzsäure, trennt die Flüssigkeit von den Fettsäuren und führt das Kalium in gewöhnlicher Weise in Kaliumplatinchlorid über. Aus der gefundenen Kalimenge und der zur Zerlegung der Seife nötigen Säuremenge, die man durch Titration ermittelt hat, läßt sich dann der Natrongehalt leicht berechnen. Oder man dampft mit Schwefelsäure in einer gewogenen Platinschale ein, führt den Rückstand nach dem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure durch Zusatz von Ammoniumkarbonat und Glühen in die normalen Sulfate über, wägt, bestimmt die in denselben enthaltene Schwefelsäure und berechnet die Gehalte von Kali oder Natron aus diesen Daten. Es sei jedoch bemerkt, daß bei Seifen, welche nennenswerte Mengen von Alkalisulfat oder Alkalichlorid enthalten, ein

etwaiger Kaligehalt bei Berechnung der näheren Zusammensetzung der Seife in erster Linie an Schwefelsäure, dann an Salzsäure und erst in letzter Linie an Fettsäure gebunden anzuführen ist.

Im allgemeinen verzichtet man jedoch auf die Bestimmung des quantitativen Verhältnisses von Kali und Natron und rechnet die Resultate der Titrierung, unbekümmert um die Anwesenheit geringer Mengen des anderen Alkalis, bei den harten Seifen auf Natriumoxyd (Na_2O), bei den weichen auf Kaliumoxyd (K_2O) um.

c) Bestimmung des Gesamtfettes.

α) Gewichtsanalytische Methoden.

Die nach den folgenden Methoden aus den Seifen abgeschiedenen „Fettsäuren" sind nur dann als solche in Rechnung zu ziehen, wenn die Seife frei von Neutralfett, Harz und Petrolsäureseifen und unverseifbaren Substanzen ist, indem diese Substanzen den Fettsäuren beigemischt bleiben. Sind solche vorhanden, so erhält man den Gehalt der Seife an „Gesamtfett". Zur Bestimmung der an Alkali gebundenen Fettsäuren muß dann die Menge der Beimengungen ermittelt und von dem Gewichte der durch Zerlegung der Seife mit Säuren erhaltenen Masse (Fettsäuren, Harz etc.) abgezogen werden.

5—20 g Seife werden in wenig Wasser gelöst und mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure so lange in einer tiefen Porzellanschale erhitzt, bis die abgeschiedenen Fettsäuren in vollkommen klarer Schicht, in welcher sich keine weißen Pünktchen mehr zeigen, obenauf schwimmen. Man kann mit dieser Bestimmung die des Gesamtalkaligehaltes vereinigen, indem man eine gemessene Menge titrierter Schwefelsäure zur Zersetzung verwendet.

Die Fettsäuren müssen nun von der wäßrigen Schicht getrennt, getrocknet und gewogen werden. Dazu verfährt man in verschiedener Weise:

Erstarren die Fettsäuren beim Erkalten, so durchsticht man den meist die ganze Oberfläche der Flüssigkeit bedeckenden Kuchen an zwei Punkten seiner Peripherie, nämlich unterhalb des Schnabels der Schale und an der entgegengesetzten Seite, mit dem Glasstabe und gießt die wäßrige Schicht ab. Dann wäscht man durch mehrmaliges Umschmelzen mit reinem Wasser, hebt den Kuchen ab, trocknet ihn rasch oberflächlich mit Filtrierpapier und dann über Schwefelsäure, am schnellsten im luftverdünnten Raume. Es ist nicht zweckmäßig, den Fettsäurekuchen

intensiv mit Filtrierpapier zu trocknen oder ihn gar einige Zeit auf Filtrierpapier liegen zu lassen, da sonst durch die Papiermasse etwas von den flüssigen Fettsäuren abgesaugt werden kann.

Bei genauen Analysen tut man gut, die unter dem Fettsäurekuchen befindliche, saure Flüssigkeit durch ein kleines Filter abzugießen, die zurückgehaltenen, geringen Fettsäuremengen in Äther zu lösen, denselben in einem gewogenen Schälchen zu verdampfen, den Rückstand zu wägen und zur Hauptmasse zu addieren.

Rasch und für die Zwecke der Praxis mit genügender Genauigkeit kommt man zum Ziele, wenn man eine je nach der Empfindlichkeit der zur Verfügung stehenden Wage größere oder kleinere Menge der Seife (20—50 g) zur Untersuchung verwendet und den Kuchen nach dem letzten Abgießen des Wassers in einer anfangs samt einem kleinen Glasstabe gewogenen, halbkugeligen Schale so lange unter beständigem Umrühren über einer ganz kleinen Flamme erhitzt, bis das durch den entweichenden Wasserdampf verursachte, knisternde Geräusch aufhört, und sich eben Dämpfe der Fettsäuren zu entwickeln beginnen, und sodann wägt (L. Mayer). Dieses Verfahren ist nicht anwendbar, wenn das Fettsäuregemenge leicht flüchtige Fettsäuren enthält, wie dies bei den Kokos- und Palmkernölfettsäuren der Fall ist, weil sich sonst bedeutende Mengen dieser Fettsäuren verflüchtigen.

Erstarren die Fettsäuren beim Erkalten nicht, so setzt man eine genau gewogene Menge trockenen Wachses, Paraffins oder ebensolcher Stearinsäure hinzu und verfährt genau wie früher. Von dem Gewichte des Kuchens ist dann selbstverständlich das Gewicht der zugesetzten Substanz abzuziehen. Oder man verwendet die Hehnersche Methode zum Abfiltrieren der Fettsäuren, indem man z. B. nach Samelson[1]) die Fettsäuren der gewogenen Seifenmenge abscheidet, auf gewogenem Filter wäscht und in ein Wägegläschen bringt. Man setzt hierauf etwas absoluten Alkohol zu den Fettsäuren, verjagt denselben auf dem Wasserbade, fügt etwas Äther hinzu, vertreibt denselben gleichfalls und trocknet eine Stunde im Wassertrockenschrank.

Gawalowski[2]) empfiehlt, die Zerlegung mit Schwefelsäure vorzunehmen und die Fettsäuren auf einem Filter zu sammeln und zu waschen. Die geringe Menge der ins Filtrat gegangenen Fettsäuren wird mit Petroleumäther ausgeschüttelt, und auch die

[1]) Chem.-Ztg. 1888. 355.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 219.

auf dem Filter befindliche Hauptmasse der Fettsäuren durch Übergießen mit Petroleumäther gelöst. Um zu bewirken, daß das noch nasse Filter den Petroleumäther hindurchläßt, setzt man 1—2 ccm Alkohol hinzu, worauf die Filtration sofort erfolgt. Die Auszüge werden verdunstet und der Rückstand getrocknet und gewogen.

Bemerkt sei hier noch, daß bei denjenigen Verfahren, bei welchen die Fettsäuren bei höherer Temperatur getrocknet werden, einerseits die Fettsäuren (falls sie ungesättigte Fettsäuren enthalten) zum Teile oxydiert werden können, andererseits Verflüchtigung von Fettsäuren eintritt (insbesondere bei Kokos- und Palmkernölfettsäuren). Etwa vorhandene, wasserlösliche Fettsäuren (gleichfalls in den Kokos- und Palmkernölfettsäuren enthalten) können ferner in der sauren Alkalisalzlösung gelöst bleiben.

Hefelmann und Steiner[1]) haben beim Trocknen der aus einem Gramme einer Oleïnkaliseife erhaltenen Fettsäure folgende Veränderungen konstatiert:

Nach einstündigem Trocknen auf dem Trockenschranke, d. i. bei ca. 55° C. . . .	0·5136 g Fettsäure
nach weiterem, einstündigen Trocknen bei 100° C. im Trockenschrank	0·5131 „ „
nach weiterem, zweistündigen Trocknen bei 100° C. im Trockenschrank	0·5153 „ „
nach weiterem, einstündigen Trocknen bei 110° C. im Trockenschrank	0·5074 „ „

Die Oxydation der Ölsäure war also selbst nach vierstündigem Trocknen sehr gering und erst bei Erhöhung der Trockentemperatur auf 110° C. trat eine merkliche, die Oxydationszunahme überschreitende Verminderung infolge Verdampfung ein.

Die Gewichtsabnahme, welche zwei Kokosfettsäuren enthaltende Seifenfettsäuren beim Trocknen erfuhren, ist aus den beiden folgenden Zusammenstellungen von Hefelmann und Steiner ersichtlich.

---

[1]) Zeitschr. f. öff. Chem. IV. 389. 96.

I. Talgkokosnatronseife mit wenig Kokosölansatz.

	Prozente Fettsäuren a	Prozente Fettsäuren b	Säurezahl	Refraktometerzahl bei 40° C.	Jodzahl
Fettsäuren eine Stunde auf dem Trockenschrank (bei ca. 55° C.) getrocknet . .	80·68	80·87	200·3	37·1	48·6
Fettsäuren noch eine Stunde im Trockenschrank (bei 98°—100° C.) getrocknet .	78·55	79·53	—	38·7	—
Fettsäuren noch eine Stunde im Trockenschrank (bei 98°—100° C.) getrocknet .	77·27	77·08	—	39·2	—
Fettsäuren noch eine Stunde im Trockenschrank (bei 98°—100° C.) getrocknet .	76·10	76·48	—	39·8	—
Fettsäuren noch eine Stunde im Trockenschrank (bei 98°—100° C.) getrocknet .	75·78	75·35	200·0	40·0	38·9

II. Reine Kokosseife.

	Prozente Fettsäuren a	Prozente Fettsäuren b	Säurezahl	Refraktometerzahl bei 40° C.	Jodzahl
Fettsäuren eine Stunde auf dem Trockenschrank (bei ca. 55° C.) getrocknet . .	65·29	65·33	257·2	20·9	16·4
Fettsäuren noch 3/4 Stunden im Trockenschrank (bei 98°—100° C.) getrocknet .	59·77	60·27	—	21·8	—
Fettsäuren noch eine Stunde im Trockenschrank (bei 98°—100° C.) getrocknet .	54·69	53·22	—	22·9	—
Fettsäuren noch eine Stunde im Trockenschrank (bei 98°—100° C.) getrocknet .	50·21	50·80	—	24·9	—
Fettsäuren noch eine Stunde im Trockenschrank (bei 98°—100° C.) getrocknet .	43·48	43·48	205·6	27·2	10·9

Die Fettsäuren rauchten beim Verweilen im Trockenschrank und erlitten nicht nur einen Verlust an niederen Fettsäuren, wie die steigende Refraktometerzahl zeigte, sondern auch eine Oxydation, welche sich durch die Erniedrigung der Jodzahl kundgab.

Bolley,[1] Hope,[2] Pinchon,[3] Schulze,[4] ferner Huggenberg,[5] Saupe,[6] Pinette,[7] Späth,[8] Waltke[9] u. a. schütteln die Fettsäuren aus der mit Säure zersetzten Seife aus, Bolley

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 125. 385.
[2]) Chem. News 43. 218.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 100.
[4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 26. 27.
[5]) Zeitschr. f. öff. Chem. 1898. 163.
[6]) Pharm. Centralh. 1890. 31. 314.
[7]) Chem.-Ztg. 1890. 1442.
[8]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1896. 5.
[9]) Chem.-Ztg. 1896. 240.

und Hope lassen die mit Wasser einigemal durchgeschüttelte, ätherische Schicht in ein gewogenes Gläschen laufen, verdunsten den Äther, trocknen und wägen den Rückstand. Scheiden sich einige kleine Wassertropfen unter den Fettsäuren aus, so entfernt man dieselben in der Weise, daß man einige Tropfen absoluten Alkohols hinzugibt und neuerdings im Wasserbade trocknet.

Nach den Verfahren von Huggenberg, Saupe, Pinette, Späth und Waltke werden die aus der Seifenlösung abgeschiedenen Fettsäuren in ein leicht abzulesendes Volumen ätherischer oder petrolätherischer Lösung übergeführt, von welcher ein aliquoter Teil zur Bestimmung des Verdampfungsrückstandes verwendet wird.

Hier seien noch die Verfahren von Huggenberg und Späth besprochen.

C. Huggenberg bedient sich zur Abscheidung der Fettsäuren einer Scheidebürette, welche unten mit Glashahn und oben mit Glasstöpsel versehen ist. Der Apparat faßt ca. 160 ccm und trägt drei birnenförmige Erweiterungen. Die Höhe beträgt 53 cm, die oberste Marke befindet sich bei 150 ccm vom Hahn, und die Raumverhältnisse gestatten bequemes Ausschütteln. Die Teilungen befinden sich nur an den verengten Teilen des Apparates. Zur Bestimmung der Fettsäure wird wie folgt verfahren:

Es werden 3·5 g der Seife abgewogen, in einem Porzellanschälchen in 30—40 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst, worauf die Lösung in den vorher mit 25 ccm $\frac{n}{1}$-Schwefelsäure beschickten Apparat gebracht wird. Nach dem Erkalten wird mit Äther, der mit Wasser gesättigt ist, bis zur Mitte der obersten Birne nachgefüllt. Der Glasstöpsel der Bürette besitzt seitlich eine runde Öffnung und eine ebensolche im Hals, so daß durch bestimmte Stellung des Verschlusses der Gasdruck im Innern ausgeglichen werden kann. Aus der im Stativ eingespannten Bürette wird, zunächst ohne abzulesen, die saure, wäßrige Flüssigkeit sorgfältig in ein Becherglas abgelassen, und 2—3mal mit Wasser nachgespült. Hierauf wird mit Äther auf 148—149 ccm (event. auch nur auf 89 ccm) aufgespült, gut durchgemischt und die Gesamtätherfettschicht auf 0·1 ccm genau abgelesen. Das in der Hahnbohrung befindliche Wasser wird durch Abfließenlassen von 1 ccm Ätherlösung völlig verdrängt, worauf 25—50 ccm der ätherischen Lösung in ein tariertes Kölbchen fließen gelassen werden. Der Äther wird auf dem Wassertrockenschrank verdunstet und der Rückstand im Trockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wozu $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden Zeit nötig sind.

Obwohl Huggenberg und Saupe wasserhaltigen Äther zum Ausschütteln der abgeschiedenen Fettsäuren verwenden, erhält man bei beiden Verfahren eine wasserfreie, ätherische Fettsäurelösung, die beim Verdunsten des Äthers auf dem Trockenschrank (bei etwa 55° C.) und einstündigem Belassen des Verdunstungsrückstandes bei dieser Wärme das Lösungsmittel vollständig abgibt. R. Hefelmann und E. Steiner erhielten nach diesen Verfahren befriedigende Resultate. Wenn die Seifenfettsäuren flüchtige Fettsäuren enthalten (wie z. B. die Kokos- und Palmkernölfettsäuren, empfiehlt es sich, das Resultat nach Hefelmann und Steiner in der Weise zu kontrollieren, daß man einen aliquoten Teil der ätherischen Lösung der Fettsäuren mit absolut alkoholischer $\frac{n}{2}$-Kalilauge bei Gegenwart von etwas Phenolphtaleïn als Indikator neutralisiert, und die Lösung, welche neben fettsaurem Kali eventuell noch eine geringe Menge von Neutralfett enthalten kann, über Sand verdunstet und im Trockenschrank bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Die Menge des gebundenen Kaliums wird aus dem Verbrauch an titrierter Lauge berechnet und der Gehalt an „Gesamtfett" unter Berücksichtigung der durch das Kalium ersetzten Wasserstoffmenge ermittelt.

Sollen in einer abgewogenen Menge Seife sowohl Wasser, als auch die übrigen, wichtigen Bestandteile ermittelt werden, so kann nach Späth[1]) das folgende Verfahren benützt werden.

Von wasserarmen Seifen werden 4—5 g, von stark wasserhaltigen Seifen 5—6 g in ein tariertes Kölbchen gebracht, dessen Hals sich in der Mitte erweitert und an der engeren Stelle eine Marke bei 120 ccm trägt. Der engere Teil des Halses hat einen Durchmesser von 2 cm, der weitere einen solchen von 2·5—3 cm. Die Seife wird in 50 %igem Alkohol in der Wärme gelöst, und dann mit gleich starkem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. Nach dem Durchmischen werden von dieser Lösung 60 ccm zur Wasserbestimmung abpipettiert und in eine, mit ausgeglühtem Quarzsand gewogene Platinschale gebracht, der Alkohol verdampft, und der Rückstand bei 100° C. getrocknet. Während des Trocknens wird er zweckmäßig mit einem mitgewogenen Glasstäbchen öfters durchgerührt.

Der Rest des Kölbcheninhaltes wird bis nahe zur Marke 120 ccm mit 50 %igem Alkohol aufgefüllt, auf 17·5° C. gebracht, und alsdann genau zur Marke nachgefüllt. Sollte vorher der Inhalt des Kölbchens erstarren, so wird am Wasserbade ein wenig

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1896. 5.

erwärmt. Der Kolbeninhalt wird nun in einen Scheidetrichter gebracht, zweimal mit je 5 ccm Alkohol nachgespült, zur Seifenlösung 20 ccm Normalschwefelsäure gesetzt, durchgeschüttelt und 100 ccm Petroläther zugefügt. Nach abermaligem Durchschütteln läßt man einige Zeit stehen und trennt die wäßrige Schicht ab.

Die Flüssigkeit wird, wenn nötig, filtriert und in einem aliquoten Teile des Filtrates (z. B. 75 ccm) der Überschuß der Schwefelsäure zurücktitriert, und der Gehalt an Gesamtalkali in gewöhnlicher Weise berechnet. Das an die Fettsäuren gebundene Alkali wird durch Titration der abgeschiedenen Fettsäuren gefunden. Von der im Scheidetrichter zurückgebliebenen Lösung der Fettsäuren in Petroläther werden zur Bestimmung der Fettsäuren 50 ccm in ein gewogenes Kölbchen gebracht, und der Petroläther auf einem auf 60^{0}—80^{0} C. geheizten Wasserbade in einem Strom von Wasserstoffgas verjagt. Wenn der Petroläther verjagt ist, erhitzt man das Wasserbad zum Sieden, leitet noch einige Zeit Wasserstoffgas durch den Kolben, läßt erkalten, und trocknet noch über konzentrierter Schwefelsäure unter einer Glasglocke.

Von den gewogenen Fettsäuren kann noch die Säurezahl und die Verseifungszahl ermittelt werden; aus der letzteren, respektive aus der Ätherzahl kann das Neutralfett berechnet werden.

Hefelmann und Steiner[1]) konstatierten, daß bei dem Späthschen Verfahren der Bestimmung der Gesamtfettsäuren Oxyfettsäuren der Bestimmung entgehen, und daß flüchtige Fettsäuren bei längerem Trocknen sich zum Teile verflüchtigen. An dieser Stelle sei auch erwähnt, daß Shukoff und Nogin[2]) gleichfalls eine Ausschüttelung der Seifenfettsäuren mit Petroläther an Stelle von Äther nicht empfehlen, weil sie bei derselben etwas zu niedrige Resultate erhielten.

Die von Späth empfohlene Vorsicht, die Fettsäuren, um eine Oxydation zu verhüten, im Wasserstoffstrome zu trocknen, kann in der Mehrzahl der Fälle hinwegfallen, weil zumeist die durch Oxydation bedingte Gewichtszunahme minimal ist, sie empfiehlt sich jedoch unter Umständen für Fettsäuren stark trocknender Natur, z. B. Leinölfettsäuren, für welche Hefelmann und Steiner bei Untersuchung einer Leinölschmierseife folgende Resultate erhielten:

---

[1]) Zeitschr. f. öff. Chem. 1898. 389.
[2]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 205.

	Prozente	Refraktometerzahl bei 40° C.
Fettsäuren nach Saupe bei 55° C. getrocknet	40·65	65·0
„ noch eine Stunde bei 100° C. im Trockenschr. getr.	41·40	—
„ noch zwei Stunden bei 100° C. im Trockenschr. getr.	41·50	85·0

Beim Trocknen nach Saupes Vorschrift kann jedoch auch für den Fall der Gegenwart stark trocknender Fettsäuren nach den Genannten von der erwähnten Vorsicht abgesehen werden.

Was die Bestimmung des Neutralfettes aus der Ätherzahl der Fettsäuren anbelangt, so wird ein direktes, gewichtsanalytisches Verfahren zur Neutralfettbestimmung wegen der oft minimalen Gehalte der Seifen an Neutralfett vorzuziehen sein.

In das Resultat der Analyse wird nicht die prozentische Ausbeute an Fettsäuren eingestellt, sondern es muß erst die Umrechnung auf die Anhydride vorgenommen werden.

100 T. Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ liefern 96·83 T. Stearinsäureanhydrid $C_{36}H_{70}O_3$.

100 T. Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ liefern 96·48 T. Palmitinsäureanhydrid $C_{32}H_{62}O_3$.

100 T. Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ liefern 96·81 T. Ölsäureanhydrid $C_{36}H_{66}O_3$.

Man begeht somit keinen großen Fehler, wenn man die Umrechnung auf die Anhydride in der Weise vornimmt, daß man 3·25 % vom Gewichte der Fettsäuren abzieht.

Will man ein Urteil darüber erlangen, aus welchem Fette die untersuchte Seife etwa dargestellt worden sein könnte, so prüft man die ohne Zusatz von Wachs etc. abgeschiedenen Fettsäuren auf Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, spezifisches Gewicht, Refraktometerzahl, Jodzahl, Verseifungszahl etc. (s. Abschnitte X und XI).

β) Methoden, bei welchen das Volumen der ausgeschiedenen Fettsäuren gemessen wird.

Nach Buchner.[1]) In einem langhalsigen Kolben, dessen Hals von einem beliebigen Punkte nach oben hin in Zehntel- oder mindestens in halbe Kubikcentimeter geteilt ist, werden in warmem Wasser circa 16 g grob geschabte Seife aufgelöst. Der Kolben

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 159. 308.

darf dann nur halb voll sein. Dann wird erwärmte, verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure nachgegossen, worauf sich die geschmolzene Fettsäure rasch oben ansammelt. Man setzt so viel warmes Wasser hinzu, daß die Fettsäure in den kubicierten Hals steigt, und liest das Volumen ab. Will man das Gewicht der Fettsäuren näherungsweise erfahren, so multipliziert man mit 0·93, dem mittleren, spezifischen Gewichte der aus den gewöhnlichen Fetten ausgeschiedenen Säuren.

Nach Wagner.[1]) Enthält die Seife Beimengungen, welche sich weder in Wasser, noch in der Fettschichte lösen, so scheiden sich diese häufig zwischen beiden Schichten ab und machen das genaue Ablesen unmöglich. Setzt man der Flüssigkeit aber 10 ccm Benzol zu, so ist die Trennung meist eine scharfe. Man hat dann von dem abgelesenen Volumen der oberen Schicht 10 ccm abzuziehen. Auf einem ähnlichen Prinzipe beruht die ältere Methode Cailletets,[2]) welcher statt des Benzols Terpentinöl anwendet.

Die beiden letztgenannten Methoden sind ihrer großen Fehlerquellen wegen kaum zu empfehlen, dagegen kann die Buchnersche zur raschen, wenn auch nicht sehr genauen Wertbestimmung der Seifen verwendet werden.

γ) Maßanalytische Methoden.

Nach Pons.[3]) Diese und die folgende Methode beruhen auf einer Umkehrung des Prinzipes der Clarkschen Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers.

Die zu prüfende Seife wird mit einer Normalseife verglichen, die beliebig gewählt werden kann. Pons verwendet dazu eine Marseillerseife, bestehend aus:

Natron	6	%
Fettsäureanhydriden	64	„
Wasser	30	„

Die Titrierung wird mit einer Chlorcalciumlösung vorgenommen, welche so gestellt ist, daß 1 ccm derselben genau 0·01 g Seife umsetzt. 1 g seiner Seife erforderte 0·1074 g Chlorcalcium. Die Chlorcalciumlösung enthält 1·074 g Chlorcalcium im Liter. Die Seifenlösung enthält 10 g Normalseife, die man mit 100 ccm Alkohol und Wasser auf einen Liter gelöst hat. Läßt man zur

---

[1]) Wagners Jahresbericht 1860. 248.
[2]) Polyt. Centralblatt 1855. 667.
[3]) Wagners Jahresbericht 1865. 320.

Chlorcalciumlösung ein gleiches Volumen der Seifenlösung hinzufließen, so bildet sich beim Schütteln noch kein stehenbleibender Schaum, was aber bei weiterem Zusatz der Seifenlösung erfolgt.

Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: 10 ccm der Normalchlorcalciumlösung und ca. 20 ccm destillierten Wassers werden in eine Stöpselflasche von 60—80 ccm Inhalt gebracht. Andererseits werden 10 g der zu untersuchenden Seife in 100 ccm Alkohol gelöst, wobei man die unlöslichen Teile abfiltrieren und untersuchen kann. Dann verdünnt man auf 1 l und läßt die Lösung aus einer Bürette so lange in die Chlorcalciumlösung einfließen, bis der Schaum nach dem Schütteln einige Zeit stehen bleibt. Der Fettsäuregehalt der untersuchten Seife verhält sich sodann zu dem der Normalseife, wie 10 zu der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter.

Nach Meister[1]) läßt man eine Baryumnitratlösung von bestimmtem Gehalt (z. B. 2·532 g Baryumnitrat im Liter, entsprechend 1·074 g Chlorcalcium nach Pons) so lange zur Lösung einer abgewogenen Seifenmenge hinzufließen, bis der Schaum beim Schütteln nicht mehr stehen bleibt. Noch besser eignet sich zur Seifentitration eine $^1/_{10}$-Normalbleinitratlösung (16·55 g Bleinitrat im Liter). Nach jedem Zusatze von Bleinitrat bringt man ein Tröpfchen der Flüssigkeit mit einem Glasstabe auf Jodkaliumpapier; sobald alle Seife als unlösliches Bleipflaster ausgeschieden, und eben eine geringe Menge überschüssigen Bleies in Lösung ist, tritt Gelbfärbung ein.

Es ist selbstverständlich, daß diese Verfahren der Titration der Seife nur dann mit der Wahrheit näherungsweise übereinstimmende Resultate ergeben werden, wenn das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren der Normalseifen, und dasjenige der Fettsäuren der zu untersuchenden Seife nicht viel von einander verschieden sind.

d) Freie Fettsäuren.

Wenn sich die alkoholische Lösung einer Seife bei Zusatz von Phenolphtaleïn nicht rötet, so kann, namentlich wenn die Seife aus Ölsäure bereitet war, freie Fettsäure vorhanden sein, welche sodann durch Titration mit Natronlauge bestimmt wird.

Über das gleichzeitige Vorkommen von freier Fettsäure und freiem Alkali s. S. 321.

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1874. 1742.

e) Bestimmung des Gehaltes an Neutralfett.

Das in den Seifen enthaltene, unverseifte Fett (Neutralfett) kann zusammen mit etwa vorhandenen, unverseifbaren Bestandteilen nach den S. 208 und S. 250 ff. beschriebenen Methoden zur Bestimmung der unverseiften, resp. der unverseifbaren Bestandteile von Fetten aus den Seifen gewonnen und gewogen werden. Erhält man größere Mengen des Extraktes, so kann man es genau wie ein mit unverseifbaren Substanzen gemischtes Fett weiter untersuchen.

Es sei hier daran erinnert, daß nach den Versuchen von Bolley und von Perutz, die Extraktion der getrockneten Seife am besten mit den unter 85°—86° C. siedenden Anteilen von Benzin oder Petroleumäther vorgenommen wird, indem sich in diesen Flüssigkeiten nur ganz geringe Mengen der fettsauren Alkalien lösen. Führt man dagegen die Fettsäuren nach dem Vorschlage von Gottlieb zuerst in Salze der alkalischen Erden über und extrahiert mit Äther, so lösen sich größere Mengen der Seifen, insbesondere der ölsauren Salze auf.

Extrahiert man die alkoholische Seifenlösung nach S. 253 mit Petroleumäther, so muß dieselbe bei Anwesenheit freier Fettsäure vorher mit Natronlauge und Phenolphtaleïn als Indikator neutralisiert werden.

Will man die trockene Seife extrahieren, so löst man 10 g derselben in Alkohol, läßt denselben in einem Becherglase über der 5—7fachen Menge vorher mit Salzsäure gewaschenen Sandes verdunsten, trocknet den Rückstand und extrahiert ihn im Soxhletschen Apparate. Der Extrakt enthält auch die etwa vorhandenen freien Fettsäuren, deren Quantität durch Titration mit Alkali bestimmt werden kann.

Lewkowitsch[1]) empfiehlt, den Gehalt an Neutralfett und unverseifbaren Bestandteilen aus den Gesamtfettsäuren (mit welchen sie bestimmt wurden) abzuscheiden. Die Gesamtfettsäuren (Gesamtfett) werden in Alkohol gelöst, unter Benutzung von Phenolphtaleïn genau neutralisiert und mit Petroläther ausgeschüttelt.

Waltke[2]) bestimmt den Gehalt an unverseiften Bestandteilen in der folgenden Weise:

10 g der wasserfreien Seife werden in einem Mörser zu feinem Pulver zerrieben, in einen 200 ccm Kolben gebracht und mit 100 ccm völlig wasserfreien Petroläthers geschüttelt. Alsdann wird

[1]) Benedikt u. Lewkowitsch, Chemical Analysis of oils, fats and waxes.
[2]) Chem.-Ztg. 1896. 38.

zur Marke aufgefüllt, durchgemischt, absitzen gelassen, 50 ccm durch ein doppeltes Faltenfilter gegossen, verdampft, der Rückstand bei 110° C. getrocknet und gewogen. Er muß sich nach dem Wägen in Petroläther völlig auflösen, sonst ist die Gefahr vorhanden, daß er Seife enthält.

Sollte ein nach irgend einem der beschriebenen Verfahren erhaltener, das Neutralfett enthaltender Rückstand sich nicht in Petroläther völlig auflösen, so liegt stets der Verdacht vor, daß er noch Seife enthält. In diesem Falle ist die petrolätherische Lösung des Neutralfettes zur Entfernung der etwa vorhandenen Seife nochmals mit etwas Wasser auszuschütteln und der Petroläther dann neuerdings zu verdampfen.

Der Vollständigkeit halber sei noch angeführt, daß Wolff[1]) auch Anilin, welches weder Benzol noch Nitrobenzol enthalten darf, zur Extraktion von Neutralfett und Unverseifbarem aus Seifen vorgeschlagen hat.

Enthält eine Seife, wie dies bei manchen Toiletteseifen vorkommen kann, unverseifbare Bestandteile, so werden dieselben nach den vorstehend beschriebenen Methoden samt dem Neutralfett gefunden, und ihre eventuelle, quantitative Bestimmung erfolgt nach den bekannten Verfahren.

2. Analyse von Seifen, welche fremde Beimengungen enthalten.

a) Untersuchung des in Alkohol unlöslichen Teiles.

Die Gesamtmenge des in Alkohol unlöslichen Teiles wird in der Weise ermittelt, daß man die fein zerschnittene Seife erst bei gelinder Wärme, dann bei 100° C. trocknet, mit der 8—10fachen Menge absoluten Alkohols übergießt und auf dem Wasserbade mäßig erwärmt. Das Unlösliche wird mit Alkohol gewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Dieser Rückstand ist vornehmlich bei den gefüllten Seifen sehr beträchtlich, ganz ohne Rückstand sind jedoch meist nur die transparenten Seifen in Alkohol löslich. Zur raschen Orientierung über die Natur des ungelöst Gebliebenen kann man eine mikroskopische Prüfung vornehmen.

Es können darin enthalten sein:

1. In Wasser lösliche Salze, am häufigsten die Chloride, Sulfate und Karbonate der Alkalien, Wasserglas, Borax etc.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 570.

2. In Wasser unlösliche Mineralsubstanzen (Füllmaterialien), wie Kreide, Ton, Kieselgur, Asbest, Talk, Erdfarben etc.
3. Organische Substanzen, besonders Stärke, Dextrin, Leim, Pflanzenschleim.

Kohlensaures, kieselsaures und borsaures Alkali. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser extrahiert. Man filtriert ab und bestimmt entweder im ganzen Filtrate oder in einem aliquoten Teil das an Kohlensäure, Kieselsäure und Borsäure gebundene Alkali durch Titration mit Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator.

Aus der Flüssigkeit kann dann weiter nach dem Ansäuern mit Salzsäure etwa vorhandene, von Wasserglas herrührende Kieselsäure durch Eindampfen abgeschieden und in gewöhnlicher Weise in wägbare Form gebracht werden. Das nach Abscheidung der Kieselsäure erhaltene Filtrat kann man zur Prüfung auf Borsäure verwenden, indem man einen damit befeuchteten Streifen Kurkumapapier in mäßiger Wärme trocknet.

Enthält der in Alkohol unlösliche Rückstand der Seife neben Soda noch Borax oder Wasserglas, so kann man zur Ermittelung der Sodamenge mit einem Teil des Rückstandes eine direkte Kohlensäurebestimmung vornehmen.

Bemerkt sei, daß beim Zersetzen der wäßrigen Lösung von Wasserglas enthaltenden Seifen mit Säure die Hauptmenge der Kieselsäure gewöhnlich in Flocken zu Boden sinkt, während die Fettsäuren obenauf schwimmen.

Etwa gefundene Kieselsäure wird nach Waltke[1]) auf das Silikat $Na_2Si_4O_9$ berechnet.

Bei Gegenwart von Natriumkarbonat, Natriumsilikat und Natriumborat nebeneinander, erfolgt nach Waltke die quantitative Bestimmung aller drei Verbindungen in folgender Weise.

Der alkoholunlösliche Anteil von 5—10 g der Probe wird bei 150° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

In einem Teile des Rückstandes wird eine direkte Kohlensäurebestimmung ausgeführt, und in dem Reste durch Abdampfen mit Salzsäure die Kieselsäure abgeschieden. Das Filtrat von der letzteren wird zur Bestimmung des Gesamtnatrons als Natriumchlorid oder Natriumsulfat benützt. Die dem Natriumkarbonat und Silikat entsprechende Natronmenge wird von der Gesamtnatronmenge subtrahiert, und der Rest Natron auf Natriumborat umgerechnet.

[1]) Chem.-Ztg. 1896. 20.

Waren neben den erwähnten, drei Salzen auch noch Chlornatrium und Natriumsulfat zugegen, so sind bei der Berechnung des Natriumborates natürlich auch die Mengen dieser beiden Salze zu berücksichtigen.

Chlornatrium und Glaubersalz. Man bestimmt in aliquoten Teilen des Wasserauszuges des in Alkohol unlöslichen Rückstandes der Seife Chlor und Schwefelsäure durch Fällen mit Silbernitrat, beziehungsweise Chlorbaryum. Nach Horn wird der Chlor- und damit auch der Chlornatriumgehalt weit genauer bestimmt, wenn man die Seife in Wasser löst, die Fettsäuren mit verdünnter Salpetersäure abscheidet und das Filtrat mit Silbernitrat fällt. Zur Bestimmung der Schwefelsäure äschert Horn die Seife ein, extrahiert die Asche mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum.

Den im Wasser unlöslichen Teil des Rückstandes glüht man zur Zerstörung organischer Substanzen, wägt ihn und kann dann die Asche qualitativ und quantitativ weiter untersuchen.

Organische Substanzen. Aus dem in Alkohol unlöslichen Teil des Rückstandes extrahiert kaltes Wasser das Dextrin. Dasselbe kann aus der wäßrigen Lösung mit Alkohol wieder ausgefällt werden. Nimmt man diese Fällung in einem mit einem Glasstab gewogenen Becherglas vor und rührt tüchtig um, so setzt sich das Dextrin vollständig an die Gefäßwände an. Man gießt die Flüssigkeit ab, wäscht mit Alkohol, trocknet das Becherglas mit dem Dextrin bei 100° C. und wägt.

Die Gegenwart von Stärke in dem in Alkohol unlöslichen Rückstande wird unter dem Mikroskope und durch die Blaufärbung mit Jodlösung erkannt. Ist Stärke vorhanden, so kann dieselbe nach Extraktion des in kaltem Wasser löslichen Teiles des Rückstandes unter beständigem Ersatz des verdunstenden Wassers mit verdünnter Schwefelsäure gekocht werden, wobei sie in Dextrose übergeführt wird, welche in der mit Baryumkarbonat neutralisierten, filtrierten Lösung mit Hilfe von Fehlingscher Lösung bestimmt werden kann.

Will man den in Alkohol unlöslichen Teil der Seife auf Leim prüfen, so extrahiert man ihn mit heißem Wasser. Die Lösung gelatiniert beim Erkalten und gibt einen Niederschlag, wenn man sie mit Tanninlösung versetzt.

b) Bestimmung eines Gehaltes an freiem Glycerin.

Löst man eine Seife in Alkohol oder Methylalkohol, so geht etwa vorhandenes Glycerin mit in Lösung. Man versetzt die filtrierte Lösung zum qualitativen Nachweise desselben mit Wasser,

erhitzt, bis der Alkohol vollständig vertrieben ist, scheidet die Fettsäuren mit verdünnter Schwefelsäure ab, läßt erkalten und filtriert die Fettsäuren ab. Die glycerinhaltige Flüssigkeit wird mit Baryumkarbonat neutralisiert, bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, der Rückstand mit einem Gemisch von 3 Teilen 95 % igem Alkohol und 1 Teil Äther ausgelaugt, filtriert und das Filtrat eingedampft. Der erhaltene Sirup wird nach S. 41 ff. auf Glycerin geprüft.

Zur quantitativen Bestimmung gibt dieses Verfahren weit weniger genaue Resultate als die Glycerinbestimmung mit Permanganat (S. 241). Man löst je nach dem vermuteten Glyceringehalte 1—10 g Seife in Wasser, oder wenn organische, in Methylalkohol unlösliche Bestandteile vorhanden sind, in Methylalkohol auf, filtriert, verjagt im letzteren Falle den Methylalkohol, scheidet die Fettsäuren ab und verfährt mit dem sauren Filtrate wie bei der Glycerinbestimmung in Fetten.

Lewkowitsch[1]) bedient sich zur quantitativen Glycerinbestimmung in dem auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Sirupe (Rohglycerin) des Acetinverfahrens (S. 246).

Das von Laborde[2]) veröffentlichte, von Jean[3]) auch für die Glycerinbestimmung in Seifen vorgeschlagene, auf der Verkohlung des Glycerins mit Schwefelsäure beruhende Verfahren (s. S. 246) kann nach Lewkowitsch[4]) nicht empfohlen werden.

Das Glycerin ist nicht immer absichtlich zugesetzt, da die Schmierseifen, falls sie nicht aus Ölsäure dargestellt sind, und die Kokosölseifen den ganzen Glyceringehalt des Fettes (meist 3—5 % vom Gewichte der Seife) enthalten.

c) Bestimmung des Harzgehaltes.

Zum qualitativen Nachweis von Harz benützt man die S. 280 ff. angeführten Reaktionen, in erster Linie die Liebermann-Storchsche Reaktion.

Das Harz wird bei der Bestimmung der Fettsäuren mit diesen zusammen abgeschieden und gewogen und bildet somit einen Teil des Gesamtfettes. Den Harzgehalt der Fettsäuremasse bestimmt man am besten nach der Twitchellschen Methode (S. 288).

Nach Jean[5]) gibt Harzseife bei dreimaligem Ausschütteln

[1]) Chem.-Ztg. 1889. 659.
[2]) Ann. Chim. anal. appliq. 1899. 4. 76. 110.
[3]) Rev. chim. ind. 1900. 11. 34; Chem.-Ztg. Rep. 1900. 73.
[4]) The Analyst 1901. 26. 35; Chem.-Ztg. Rep. 1901. 61.
[5]) Les corps gras ind. 13. 208.

mit Äther 15·2 % von dem zu ihrer Bereitung verwendeten Harz an nicht verseifbaren Bestandteilen ab.

d) Erkennung eines Gehaltes an Alkohol.

Transparente Seifen enthalten häufig Alkohol, zu dessen Nachweis folgende Proben angegeben sind:

Nach Jay[1]) werden 50 g fein zerschnittener Seife in einem Kolben von ca. 200 ccm Inhalt mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Die Masse erhitzt sich und bräunt sich ein wenig; man versetzt mit Wasser, läßt abkühlen, bis die Fettsäuren erstarrt sind, gießt die wäßrige Flüssigkeit ab, neutralisiert nahezu vollständig und destilliert ab. Man sammelt die ersten 25 ccm des Destillates und prüft sie nach dem Verfahren von Riche und Bardy, welches sich darauf gründet, daß Aldehyd die rote Farbe des Fuchsins in Violett überführt. Die Umwandlung des Alkohols in Aldehyd wird durch Oxydation der mit ½ ccm verdünnter Schwefelsäure (18° Bé.) angesäuerten Lösung mit ½ ccm einer Chamäleonlösung, welche 15 g im Liter enthält, bewerkstelligt. Darauf entfärbt man die Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron und fügt 1 ccm Fuchsinlösung, welche 0·1 g Fuchsin im Liter enthält, hinzu. Bei Gegenwart von Alkohol ist die Flüssigkeit nach 5 Minuten schön violett. Tritt die Färbung erst nach 15 Minuten ein, so darf man nicht auf Alkohol schließen.

Valenta[2]) mischt 50—60 g Seife mit Bimsstein und destilliert zuerst bei 110° C., dann bei 120° C. im Paraffinbade ab. Mit dem Destillate wird die Jodoformprobe gemacht, welche nach Hager in folgender Weise ausgeführt wird:

Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit 5—6 ccm einer 10 %igen Kalilösung, erwärmt auf 40°—50° C. und gibt so viel einer mit Jod gesättigten, 16—20 %igen Jodkaliumlösung hinzu, daß die Flüssigkeit gelbbräunlich gefärbt erscheint. Verschwindet die Farbe beim Umschütteln nicht, so setzt man mittels des Glasstabes gerade so viel Kalilauge hinzu, daß völlige Entfärbung eintritt. Es scheiden sich dann entweder sofort oder nach einigem Stehen gelbe Kristalle von Jodoform aus, die unter dem Mikroskope als sechsstrahlige Sterne oder sechseckige Tafeln erscheinen.

[1]) Chem. Centralbl. 1881. 107.

[2]) Jacobsens Repertorium 1884. I. 244.

e) Bestimmung von Rohrzucker in Seifen.

Rohrzucker kann in manchen Transparentseifen und Toiletteseifen in einer Menge bis zu 30 % vorkommen.

Die quantitative Bestimmung desselben kann entweder nach Inversion mit Fehlingscher Lösung oder auf polarimetrischem Wege[1]) erfolgen.

Für das erste Verfahren wird die heiße, wäßrige Lösung einer gewogenen Menge der Probe mit $^1/_1$ *n*-Schwefelsäure in möglichst kleinem Überschuß versetzt, die Fettsäuren abgeschieden, und die wäßrige Lösung neutralisiert, und auf ca. 75 ccm konzentriert. Diese Lösung wird mit Salzsäure in der gewöhnlichen Weise invertiert, und der Invertzucker mit Fehlingscher Lösung gewichtsanalytisch bestimmt.

Polarimetrisch verfährt Wilson wie folgt:

10 g der Seife werden in 150 ccm Wasser von 80° C. gelöst, und unter Rühren tropfenweise gesättigte Magnesiumsulfatlösung in kleinem Überschusse zugefügt. Hierauf wird durch ein geräumiges Filter abfiltriert, die Magnesiaseife mit Magnesiumsulfat enthaltendem, heißem Wasser gewaschen, das meist etwas alkalische Filtrat mit sehr verdünnter Salpetersäure nahezu neutralisiert, auf etwa 40 ccm eingedampft, erkalten gelassen, mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert, mit Bleiessig wie üblich geklärt, und nach dem Filtrieren polarisiert.

Stift[2]) empfiehlt, in Glycerinseifen den Zucker nach der Vorschrift Freyers polarimetrisch zu bestimmen.

Bei gleichzeitiger Gegenwart von Glycerin und Rohrzucker empfehlen Donath und Mayhofer[3]), der beide Körper enthaltenden Lösung gelöschten Kalk zur Bildung des Kalksaccharates und geglühten Sand zuzusetzen, abzudampfen und den Rückstand mit einem Gemische gleicher Raumteile Alkohol und Äther zu extrahieren. Die Lösung enthält alles Glycerin.

f) Karbolsäure.

Zur Bestimmung der Phenole in Karbolseifen verfährt Allen[4]) in folgender Weise:

5 g der Probe werden in warmem Wasser gelöst, und 10%ige

---

[1]) Chem. News 1891. 64. 28; nach Chem.-Ztg. Rep. 227.

[2]) Wochenschr. d. Centralver. f. Rübenzucker-Ind. i. d. österr.-ung. Monarchie 1900. 38. 537; Chem.-Ztg. Rep. 1900. 279.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 383.

[4]) The Analyst 1896. 103.

Natronlauge zur Lösung der Phenole zugesetzt. Die Seifenlösung wird nun mit Äther ausgeschüttelt, um Kohlenwasserstoffe zu entfernen, und dann von der Ätherschichte getrennt. Durch Kochsalz wird die Seife aus ihrer Lösung ausgesalzen, während die Phenolate gelöst bleiben. Die Lösung der letzteren wird von der Seife abfiltriert, diese mit konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen und das Filtrat auf einen Liter aufgefüllt. Nachdem man sich in einem 100 ccm betragenden Teile der Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure, welche keine Trübung hervorrufen darf, überzeugt hat, daß alle Seife ausgesalzen worden ist, fügt man Bromwasser, dessen Titer man gleichzeitig auf kristallisierte Karbolsäure stellt, in geringem Überschusse zu und titriert den Bromüberschuß mit Natriumthiosulfatlösung zurück.

Gewichtsanalytisch kann das Phenol in der Weise bestimmt werden, daß ein Teil der alkalischen Lösung konzentriert, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Bromwasser in geringem Überschusse versetzt wird. Das gebildete Tribromphenol wird mit einer kleinen Menge Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, das Lösungsmittel verdampft, und der Rückstand gewogen. Bei Gegenwart von reiner Karbolsäure bildet er lange, fast farblose Nadeln, bei Anwesenheit von Kresolen ist er meist orange bis rot gefärbt und zeigt wenig Neigung zum Kristallisieren.

Lewkowitsch[1]) entfernt die Seife, wie oben angegeben, konzentriert die Lösung der Phenolate durch Abdampfen, bringt in einen graduierten Schüttelzylinder, fügt so viel Kochsalz hinzu, daß etwas ungelöst bleibt, und säuert mit Schwefelsäure an. Das Volumen der sich abscheidenden Phenole wird abgelesen, und pro 1 ccm der Flüssigkeitsschichte 1 g Phenol berechnet.

Fresenius und Makin[2]) setzen die Phenole durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Freiheit, destillieren sie durch Einleiten eines starken Wasserdampfstromes ab und bestimmen sie im Destillat mit Bromidbromatlösung (Koppeschaar-Tóth).

g) Bestimmung von Petroleum in Seifen.

Nach Livache[3]) kommen im Handel „Petroleumseifen“ vor, welche Petrolöle und Carnaubawachs enthalten. Bei mäßigem

---

[1]) Benedikt und Lewkowitsch, Chemical Analysis of oils, fats and waxes 1895. 637.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 35. 325.

[3]) Compt. rend. 87. 249.

Erwärmen destilliert das Petroleum ab und das Destillat kann, falls man eine genügende Menge Seife verwendet hat, gemessen oder, nach der Trennung von mit übergegangenem Wasser, gewogen werden.

W. Herbig empfiehlt, das Petroleum nach Überführung der Alkaliseife in Kalkseife durch Extraktion mit Aceton zu bestimmen.

Livache macht noch einige Bemerkungen „über die Löslichkeit einiger Körper in Seifen und Resinaten", welche für die Untersuchung von Fetten und Seifen nicht unwichtig sind und deshalb hier wiedergegeben werden sollen.

Petroleum allein ist nicht mischbar mit Seifen, hat man aber die Seife unter Zusatz von Carnaubawachs hergestellt, so läßt es sich durch Vermittlung des bei der Verseifung des Carnaubawachses entstandenen Myricylalkoholes der Seife einverleiben.

Auch mit etwas Holzgeist oder Amylalkohol kann man den Seifen bis zu 50 % Petroleum einverleiben. Ähnlich verhalten sich die Seifen betreffs ihrer Aufnahmsfähigkeit für Steinkohlenteeröl, Terpentinöl etc.

Hier sei auch noch erwähnt, daß sich etwas schwerere Mineralöle, wie z. B. Vaselinöle, den Seifen in geringen Mengen gut inkorporieren lassen.

Die Harzseifen verhalten sich wie die Fettseifen.

h) Nachweis flüchtiger Öle.

Die Abscheidung der zur Parfümierung der Seifen zugesetzten, flüchtigen, ätherischen Öle kann nach Barfoed in zweierlei Weise geschehen.

Man extrahiert die Seife bei gewöhnlicher Temperatur mit Äther, filtriert durch ein mit Äther benetztes Filter und wäscht mit derselben Flüssigkeit nach. Die Lösung wird mit Wasser geschüttelt, um etwas in dieselbe mit übergegangene Seife zu entfernen, und dann verdunstet.

Oder man treibt die Öle durch Destillation mit Wasserdampf ab, nachdem man die Lösung der Seife, um das Schäumen zu vermeiden, mit Schwefelsäure oder Chlorcalcium versetzt hat. Aus dem Destillate sammelt man das Öl durch Ausschütteln mit Äther.

3. Prüfung von Seifen, welche zum Walken verwendet werden sollen.

Nach Morawski und Demski[1]) soll man zur Beurteilung der zum Walken verwendeten Kernseifen außer der gewöhnlichen chemischen Analyse, welche sich vornehmlich auf Wasser, Verfälschungen (z. B. mit Harz), freies Alkali oder unverseiftes Fett beziehen soll, auch noch eine Untersuchung in der Richtung vornehmen, ob die Seife einen zum Walken geeigneten Seifenleim von gehöriger Zähigkeit zu bilden imstande ist.

Diese Prüfung geschieht mittels der Spinnprobe, indem man 10 g fein geschabter Seife in 100 ccm Wasser im kochenden Wasserbade löst, das Becherglas in kaltes Wasser einstellt, mit dem Thermometer rührt und beobachtet, bei welcher Temperatur die Lösung zähflüssig und fadenziehend wird, zu „spinnen" beginnt.

Die Spinntemperatur scheint vom Schmelzpunkte der in den Seifen enthaltenen Fettsäuren abhängig zu sein, nimmt aber in viel schnellerem Grade ab, als dieser. Die Spinntemperatur einer Talgkernseife, deren Fettsäuren bei 43·5° C. schmolzen, war 43° C., während das Spinnen einer Marseillerseife vom Schmelzpunkte 26° C. der Fettsäuren erst bei 4° C. eintrat. Der Wassergehalt der Seife ist ohne Einfluß.

Durch den in den Tuchfabriken gebräuchlichen Sodazusatz (z. B. bei 8·9 T. Seife mit 25 % Wassergehalt, 3·6 T. Soda und 87·5 T. Wasser) wird die Spinntemperatur bedeutend erhöht, ebenso durch Kochsalz, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

10 g Seife in 100 ccm Wasser	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Spinntemperatur	Nach Zusatz von:	Spinntemperatur
Talgkernseife	45° C.	41° C.	2 g Soda	70° C.
Talgkernseife	45° C.	41° C.	1,5 g Kochsalz	70° C.
Seife (nicht näher bezeichnet)	—	25° C.	1,5 g Kochsalz	60° C.
Sulfurölseife.	—	8·5° C.	1 g Kochsalz	54° C.

Was die Verwendung der Seifen in der Textilindustrie anbelangt, so ist zu bemerken, daß insbesondere in der Seifenfärberei die weitgehendsten Ansprüche an dieselben gestellt werden, und daß freies und kohlensaures Alkali und Neutralfett als schädlich zu bezeichnen sind. In der Schafwollindustrie werden desgleichen Seifen mit einem Gehalt an freiem oder kohlensaurem Alkali als geringwertig anzusehen sein, da jede tierische Faser durch alkalische

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 257. 530.

Lösungen angegriffen wird. In der letztgenannten Industrie können solche Produkte nur für minderwertige Ware verwendet werden. Auch Harzseifen, Silikate, Borate und Füllmaterialien sollen nicht zugegen sein.

Der Wert der zahlreichen Seifenpulver (Waschpulver) des Handels, welche meist Gemische von trockener Seife mit Soda sind, und deren Seifengehalt in vielen Fällen bis auf 15 % herabgeht, ergibt sich nach dem Vorstehenden von selbst.

4. Unlösliche Metallseifen.

Von diesen Seifen seien in erster Linie die Aluminium- und Kalkseifen erwähnt. Die ersteren finden bei der Herstellung wasserdichter Gewebe und neben den zweitgenannten auch bei der Herstellung konsistenter Maschinenfette vielfach Anwendung.

Zink- und Manganseifen (meist Harzseifen) werden ferner als Sikkativ in der Firnisfabrikation benutzt, und Bleiseifen finden als Bleipflaster Verwendung.

Die Ermittlung der Metalloxyde in derartigen Seifen erfolgt in der Weise, daß die Seife mit einer verdünnten Mineralsäure (für Bleiseifen wird zweckmäßig Salpetersäure benutzt werden, während sonst die Verwendung von Salzsäure und Schwefelsäure vorteilhafter ist) zerlegt, und die Fettsäuren mit Petroläther ausgeschüttelt werden. In der sauren Lösung wird das Metalloxyd bestimmt, und die Petrolätherschichte ergibt nach dem Abdestillieren des Petroläthers die Fettsäuren, welche dann näher untersucht werden können.

Zur Prüfung von Bleiseifen auf das zur Herstellung verwendete Fett bestimmt A. Kremel[1]) die Menge des in Äther unlöslichen Rückstandes. Bleipflaster aus Ölsäure sind in Äther vollständig löslich, Pflaster aus Olivenöl hinterlassen 17—20 %, aus Schweinefett 40—50 % Rückstand.

C. Türkischrotöl.

Türkischrotöl[2]) ist ein beim Färben und Bedrucken der Baumwolle benutztes dickes, gelb bis gelbbraun gefärbtes Öl, welches

---

[1]) Pharm. Post 20. 190.

[2]) Müller-Jacobs, Dinglers Polyt. Journ. 251. 449 u. 547, 253. 473, 254. 302. — Liechti u. Suida, Mitteilungen des Technolog. Gewerbemuseums in Wien I. 31 u. 59. — Schmid, Dinglers Polyt. Journ. 254. 346. — Sabanjeff, Berichte d. deutsch.

man erhält, wenn man Ricinusöl mit konzentrierter Schwefelsäure mischt und dabei durch Kühlung und sehr langsames Einfließenlassen der Säure eine Erwärmung der Masse über 35° C. und Entwicklung größerer Mengen schwefliger Säure sorgfältig vermeidet. Man mischt sodann Wasser hinzu, läßt absitzen, zieht die untere Schichte ab und wäscht mit Kochsalzlösung so lange aus, bis die Waschflüssigkeiten nur noch schwach sauer reagieren. Zuletzt rührt man so viel Ammoniakflüssigkeit in die Masse ein, daß sich eine Probe mit Wasser vollständig emulsionieren läßt. Nach einem anderen Verfahren neutralisiert man ganz oder teilweise mit Soda.

Eine Vorschrift zur Herstellung von Türkischrotöl ist die folgende:[1])

In 50 kg Ricinusöl werden innerhalb 6 Stunden unter tüchtigem Rühren 10 kg konzentrierter Schwefelsäure getropft. Nach eintägigem Stehen kommt die Mischung in ein Holzgefäß, welches zur Hälfte mit Wasser von 40° C. gefüllt ist, wird durchgemischt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird das Wasser abgelassen und nochmals Wasser von 40° C. zugefügt, abermals 24 Stunden stehen gelassen, das Wasser abgelassen, und $5^1/_4$ kg 25 $^0/_0$ige Ammoniaklösung und 25 l kaltes Wasser zugesetzt.

Das saure, noch nicht mit Ammoniak neutralisierte Türkischrotöl kann in zwei Anteile, einen in Wasser löslichen und einen unlöslichen, zerlegt werden. Man verfährt dazu in folgender Weise:

Das durch Vermischen von Öl und Schwefelsäure erhaltene Reaktionsprodukt wird in Äther gelöst, durch Schütteln mit Kochsalzlösung von Schwefelsäure befreit und sodann wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten, wäßrigen Auszüge werden mit Kochsalz versetzt, wodurch der wasserlösliche Anteil als Öl abgeschieden wird. Die ätherische Schichte hinterläßt beim Verdunsten den in Wasser unlöslichen Anteil.

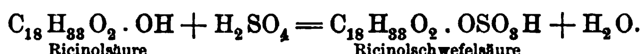
Nach den Untersuchungen von Benedikt und Ulzer[2]) be-

chem. Ges. 19. Ref. 239. — M. u. A. Saytzeff, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 19. Ref. 541. — Benedikt und Ulzer, Zeitschr. f. d. chem. Ind. 1887. 298. — Geitel, Journ. f. prakt. Chem. 1888. 53. — Scheurer-Kestner, Bul. Soc. Ind. Mulh. 1891. 53. — Julliard, Arch. des sciences phys. et natur. de Genève 1890. 134; Bul. Soc. Chim. 1891. 3. Sér. 6. 638; Chem.-Ztg. Rep. 1891. 317. — Bul. Soc. Ind. de Mulhouse 1891. 55 u. 1892. 409 u. 415; Mon. Sc. 1892. 98. 108 u. 112. — Wolff, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1897. 103.

[1]) Österr. Wollen- und Leinen-Industrie 1894. 14. 169.

[2]) Zeitschr. f. d. chem. Ind. 1887. 298.

steht der lösliche Teil des Türkischrotöls aus Ricinolschwefelsäure, einer Ätherschwefelsäure, welche sich nach folgender Gleichung bildet:



$$\underset{\text{Ricinolsäure}}{C_{18}H_{33}O_2 \cdot OH} + H_2SO_4 = \underset{\text{Ricinolschwefelsäure}}{C_{18}H_{33}O_2 \cdot OSO_3H} + H_2O.$$

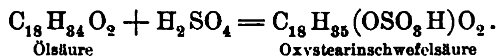
Die Ricinolschwefelsäure ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, ihre wäßrigen Lösungen schäumen wie Seifenlösungen. Sie läßt sich daraus mit Kochsalz, mäßig verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure aussalzen und scheidet sich als schweres Öl auf dem Boden der Gefäße aus. Schüttelt man sodann mit Äther, so erhält man drei Schichten, da die Säure in Äther schwer löslich ist und sich stark ätherhaltig als Mittelschichte absondert. Mit Blei-, Kupfer-, Kalk-, Barytsalzen gibt sie schmierige Niederschläge.

Ricinolschwefelsäure zersetzt sich nicht beim Kochen ihrer wäßrigen oder alkalischen Lösungen, spaltet sich aber leicht in Ricinolsäure und Schwefelsäure, wenn man sie mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure kocht.

Der unlösliche Teil des Türkischrotöles besteht zum größten Teil aus freier Ricinolsäure und enthält daneben meist noch etwas Neutralfett und vielleicht Anhydride der Ricinolsäure.

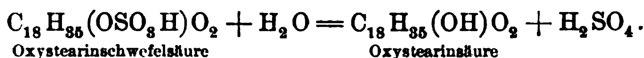
Nach Scheurer-Kestner enthält das Türkischrotöl des Handels ein wirkliches Hydrat der Ricinolschwefelsäure (mit 10 Molekülen Wasser auf 1 Molekül der Säure) und außerdem Mono- und Diricinolsäure, während es nach Juillard Schwefelsäureester nebst Glycerinschwefelsäureestern der Ricinolsäure und mehrerer Polyricinolsäuren, nebst deren Zersetzungsprodukten, unter welchen die Ricinolsäure vorherrscht, enthält.

Das Ricinusöl läßt sich für die Türkischrotölbereitung weder durch ein anderes Öl noch durch Ölsäure ersetzen. Die anderen Fettsäuren geben nämlich bei der Behandlung mit Schwefelsäure gesättigte Oxysäuren und deren Schwefelsäureester, z. B.:



$$\underset{\text{Ölsäure}}{C_{18}H_{34}O_2} + H_2SO_4 = \underset{\text{Oxystearinschwefelsäure}}{C_{18}H_{35}(OSO_3H)O_2}.$$

Die Oxystearinschwefelsäure zerfällt durch die überschüssige Schwefelsäure zum größten Teil:



$$\underset{\text{Oxystearinschwefelsäure}}{C_{18}H_{35}(OSO_3H)O_2} + H_2O = \underset{\text{Oxystearinsäure}}{C_{18}H_{35}(OH)O_2} + H_2SO_4.$$

Das Ricinustürkischrotöl enthält somit beinahe ausschließlich ungesättigte Säuren, das Ölsäure- oder Olivenöltürkischrotöl haupt-

sächlich gesättigte Säuren. Daraus erklärt sich, daß das erstere noch eine große Oxydationsfähigkeit besitzt, auf welche es in der Färberei gerade ankommt, während diese Eigenschaft den letzteren abgeht.

In Türkischrotöl aus Ölsäure fand Geitel noch Stearolakton und Anhydride der gewöhnlichen Oxystearinsäure (s. S. 35).

Die Türkischrotöle des Handels sind mehr oder weniger dickflüssig, ferner durchsichtig und in dünneren Schichten gelb, in dickeren braun gefärbt.

Schmitz und Toenges[1]) haben ein Verfahren zur Darstellung von Oxyfettsäuren und Oxyfettsäureglycerinestern und von Dioxyfettsäuren patentiert erhalten, welches darauf beruht, daß aus Fettsäuren und Neutralfetten durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure erst Fettschwefelsäuren, Fettschwefelsäureglycerinester und Oxyfettschwefelsäuren hergestellt, und diese Körper durch Erhitzen auf 105°—120° C. in offenen Gefäßen unter Entwicklung von schwefliger Säure in Oxyfettsäuren, Oxyfettsäureglycerinester und Dioxyfettsäuren überführt werden. Für manche Zwecke soll dieses Türkischrotöl nach Werner dem Ricinustürkischrotöl vorzuziehen sein.

Kobert hat darauf hingewiesen, daß das Türkischrotöl giftige Eigenschaften besitzt.

Die Prüfung des Türkischrotöles zerfällt in die Vorprüfung, deren wichtigster Teil die Probefärbung ist, und in die chemische Untersuchung.

Vorprüfung.

Die Probe soll mit Wasser eine vollständige Emulsion geben, welche erst nach längerem Stehen Öltropfen ausscheiden darf. Man rührt in einem graduierten Zylinder 1 T. des Öles zuerst mit wenig, dann sukzessive mit 10 Volumteilen warmen Wassers zusammen, stellt daneben dieselbe Probe mit einem als mustergiltig anerkannten Handelsprodukt (z. B. Javalöl) an und vergleicht das Verhalten der beiden Emulsionen. Dabei ist zu bemerken, daß die Flüssigkeiten auf Lackmuspapier dieselbe schwach saure Reaktion zeigen müssen, keinesfalls aber neutral oder alkalisch reagieren dürfen. Ist dies der Fall, so setzt man Essigsäure tropfenweise hinzu, bis die Reaktion und der Grad der Trübung bei beiden Proben gleich ist.

Gute Öle lösen sich in Ammoniak vollständig klar auf und geben auch bei nachherigem Zusatz von viel Wasser keine Trübung.

---

[1]) D. R.-P. No. 60579 v. 26. Nov. 1890 u. D. R.-P. No. 64073 v. 13. Nov. 1891.

Die alkoholische Lösung ist, bei den nicht aus Ricinusöl dargestellten Präparaten, um so trüber, je mehr unverändertes Öl (Neutralfett) vorhanden ist.

Zum Probefärben werden zwei gleich große Stücke desselben Baumwollgewebes mit den zu vergleichenden Türkischrotölproben präpariert. Man mischt zu diesem Zwecke 1 T. des Öles mit 10—20 T. Wasser, wobei viele so lange Ammoniak zusetzen, bis die Flüssigkeit eben klar wird, tränkt die Zeugstücke damit und trocknet sie. Dann beizt man mit Tonerde sehr schwach an und färbt in blaustichigem Alizarin aus, oder man druckt Dampfrosa auf und macht die Farben in bekannter Weise durch Seifen, Avivieren etc. fertig.

P. Wolff[1]) empfiehlt vergleichende Probefärbungen mit p-Nitranilinrot.

Das Probefärben gibt nur in sehr geübten Händen verläßliche Resultate, als maßgebend können eigentlich nur die in einer Fabrik in größerem Maßstabe ausgeführten Versuche gelten.

Chemische Untersuchung.

Der Wert eines Türkischrotöles hängt in erster Linie von seinem Gesamtfettgehalt ab, worunter die Summe des in Wasser unlöslichen Teiles des angesäuerten Öles (Fettsäuren, Oxyfettsäuren und Neutralfett) und der durch Zersetzung der löslichen Fettschwefelsäuren gewinnbaren Oxyfettsäuren zu verstehen ist. Bei genaueren Untersuchungen bestimmt man noch den Gehalt an Neutralfett, an Fettschwefelsäuren, Ammoniak, resp. Natron und Schwefelsäure. Endlich bestimmt man die Jodzahl des Gesamtfettes nach v. Hübl und die Acetylzahl, um einen Schluß auf die Natur des zur Bereitung des Türkischrotöles verwendeten Fettes ziehen zu können.

1. Gesamtfett. Brühl[2]) zersetzt die Probe mit Schwefelsäure und extrahiert mit Äther. Stein[3]) erhitzt 10 g Türkischrotöl in einer Porzellanschale von ca. 125 ccm Inhalt mit 75 ccm kalt gesättigter Kochsalzlösung (26 : 100) und 25 g getrocknetem Wachs auf dem Dampfbade, läßt erkalten, hebt den erstarrten Kuchen ab, befreit ihn mittels Filtrierpapier von anhaftender Kochsalzlösung, trocknet ihn über Schwefelsäure und wägt. Die Gewichtszunahme des Wachses ergibt den Gehalt an Türkischrotöl.

---

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1897. 103.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 448.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12. 1174.

Beide Verfahren liefern zu hohe Resultate, das von Stein deshalb, weil die Natron- oder Ammonseife wasserhaltig vom Wachs aufgenommen wird und beim bloßen Trocknen über Schwefelsäure das Wasser nicht vollständig abgibt.

Man erhält dagegen stets genaue Resultate, wenn man wie folgt verfährt:[1])

Ca. 4 g der Probe werden in einer dünnwandigen, halbkugelförmigen Glasschale von ca. 125 ccm Inhalt, welche man vorher samt einem kleinen Glasstabe gewogen hat, mit allmählich zugesetzten 20 ccm Wasser angerührt. Ist die Flüssigkeit trübe, so läßt man nach Zusatz eines Tropfens Phenolphtaleïnlösung Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zufließen, worauf sich alles löst oder doch nur einzelne, größere aus fester Substanz bestehende Flocken zurückbleiben. Unterläßt man diesen Zusatz von Ammoniak, so erhält man häufig zu hohe Resultate. Nun vermischt man mit 15 ccm mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure und fügt 6—8 g Stearinsäure hinzu. Hierauf erhitzt man so lange zum schwachen Sieden, bis sich das Fett klar abgeschieden hat, läßt erkalten, hebt den erstarrten Kuchen mit dem Glasstabe ab, spült ihn mit möglichst wenig Wasser über der Schale ab und stellt ihn auf Fließpapier. Der Schaleninhalt wird auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis sich die an den Wänden haftenden, sowie jene Fettpartikelchen, welche sich beim Waschen des Kuchens etwa abgelöst haben, zu 1 bis 2 Tropfen gesammelt haben. Man nimmt dann die Schale vom Wasserbade weg und kann nun die Fetttropfen durch Neigen der Schale leicht an die Glaswand bringen, wo sie sofort erstarren und anhaften. Hierauf gießt man die Lösung ab, spült mit Wasser aus, bringt den Kuchen in die Schale zurück und erhitzt ihn so lange über einer ganz kleinen Flamme, welche den Boden der Schale nicht berührt, bis beim Umrühren des geschmolzenen Fettes mit dem Glasstabe kein knatterndes Geräusch, hervorgerufen durch entweichenden Wasserdampf, mehr auftritt und eben weiße Dämpfe zu entweichen beginnen. Nun läßt man erkalten, wägt und bringt das Gewicht der Schale mit Glasstab und der Stearinsäure in Abzug.

Man kann das Gesamtfett natürlich auch in anderer Weise sammeln und trocknen, z. B. nach der Hehnerschen Methode der Bestimmung der Fettsäuren in Fetten oder wie bei der Analyse von Seifen (s. z. B. Guthrie[2])).

---

[1]) Benedikt, Zeitschr. f. d. chem. Ind. 1887. 325.
[2]) Chem. News 1890. 61. 52.

Nach Breindl[1]) gibt ein von Finsler herrührendes Verfahren mit dem eben beschriebenen gut übereinstimmende Resultate. Zu dessen Ausführung wird ein etwas mehr als 200 ccm fassendes Kölbchen mit in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ ccm geteiltem, langem Halse benutzt. Der unterste Teilstrich des Halses entspricht einem Kolbeninhalte von 150 ccm, der oberste einem solchen von 200 ccm. Genau 30 g der Probe werden in einer kleinen Schale abgewogen und mit heißem Wasser in den Kolben gespült. Man verdünnt mit Wasser bis auf ca. 100 ccm, setzt 25 ccm Schwefelsäure von 52° Bé hinzu, erhitzt und erhält die Flüssigkeit unter vorsichtigem Umschütteln so lange im Kochen, bis das ausgeschiedene Fett klar und durchscheinend ist. Dann fügt man heiße, gesättigte Kochsalz- oder Glaubersalzlösung (anfangs in kleinen Partien) zu, bis die gesamte, ausgeschiedene Fettschichte in den Hals aufgestiegen ist, und liest nach einer halben Stunde das Volumen ab. Jeder Kubikcentimeter entspricht unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes 3·33 % Gesamtfett. Herbig[2]) hat dieses Verfahren überprüft und damit im allgemeinen gute Resultate erhalten. Ein Nachteil des Verfahrens ist, daß die Fettschichte nach dem Abkühlen sich nicht scharf von der wäßrigen Flüssigkeit trennt, wodurch Abweichungen bis zu 1 % entstehen können. Das spezifische Gewicht des Gesamtfettes fand Herbig für vier untersuchte Türkischrotöle im Mittel zu 0·945.

2. Neutralfett. Ca. 30 g der Probe werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Ammoniak und 30 ccm Glycerin versetzt und zweimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Man befreit den Äther durch Schütteln mit Wasser von ganz geringen Mengen in ihn übergegangener Seifen, destilliert ihn ab, bringt den Rückstand in ein gewogenes Becherglas von ca. 150 ccm Inhalt, trocknet zuerst im Wasserbade, dann im Luftbade bei 100° C. und wägt.

3. Lösliche Fettsäuren (Fettschwefelsäuren). 5—10 g der Probe werden in einem Druckfläschchen in 25 ccm Wasser gelöst, mit 25 ccm rauchender Salzsäure versetzt und im Ölbade eine Stunde auf 130°—150° C. erhitzt. Dann verdünnt man mit Wasser, entleert in ein Becherglas und filtriert die Fettschicht ab. Dies gelingt am leichtesten, wenn man vorher eine nicht gewogene Menge Stearinsäure hinzugesetzt, aufgekocht und wieder erkalten gelassen hat. Im Filtrat wird die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum bestimmt, davon die in Form von Sulfaten vor-

[1]) Mitt. d. Technolog. Gewerbe-Museums in Wien.
[2]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1902. 5.

handene, nach 5 ermittelte Schwefelsäuremenge abgezogen, und der Rest auf Ricinolschwefelsäure umgerechnet. 80 T. Schwefelsäure entsprechen 378 T. Ricinolschwefelsäure. Da das Molekulargewicht der Ricinolschwefelsäure dem der Oxystearinsäure (380) nahezu gleich ist, so begeht man bei dieser Art der Berechnung keinen merklichen Fehler, wenn das Türkischrotöl auch nicht aus Ricinusöl dargestellt ist. Nach Herbig werden zur Bestimmung der Fettschwefelsäuren 4 g Türkischrotöl in einem Erlenmeyerkolben mit 30 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 5) am Rückflußkühler unter öfterem Schütteln so lange gekocht, bis die Ölschichte und die wäßrige Schichte klar geworden sind, was meist nach 15—20 Minuten eintritt. Die Beleganalysen stimmen mit den Resultaten der Druckzersetzung gut überein. Bei der Abspaltung der Schwefelsäure mit Hilfe von Salzsäure wird nach Herbig übereinstimmend mit den Resultaten von Müller-Jacobs u. a. und entgegen den Angaben von Geitel auch Glycerin abgeschieden. Bemerkt sei hier noch, daß das Benedikt-Zsigmondysche Verfahren zur Glycerinbestimmung in diesem Falle nicht angewendet werden kann, es liefert weitaus zu hohe Resultate.

4. Ammoniak und Natron. 7—10 g Öl werden in etwas Äther gelöst und viermal mit je 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) ausgeschüttelt. Die vereinigten, sauren Auszüge werden zur Bestimmung des Natrons in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft, dann durch stärkeres Erhitzen (auf dem Sandbade) von überschüssiger Schwefelsäure befreit, und der Rückstand endlich durch Glühen unter Zusatz von kohlensaurem Ammon in schwefelsaures Natron übergeführt und gewogen.

Zur Bestimmung des Ammoniaks extrahiert man das Öl in gleicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure, vereinigt die Auszüge, destilliert sie mit Ätzkali und fängt das Ammoniak in einer abgemessenen Menge titrierter Säure auf, deren Überschuß man nach Beendigung der Operation zurücktitriert.

5. Schwefelsäure. Zur Bestimmung der in Form von schwefelsaurem Ammon oder Natron vorhandenen Schwefelsäure wird das in Äther gelöste Öl einige Male mit wenigen Kubikcentimetern einer gesättigten, schwefelsäurefreien Kochsalzlösung ausgeschüttelt; die Auszüge werden vereinigt, verdünnt, filtriert und mit Chlorbaryum gefällt.

Man kann auch den Gesamtschwefelgehalt des Öles nach Liebig (S. 153) bestimmen und den Gehalt an Fettschwefelsäuren oder an Sulfaten aus der Differenz finden.

6. Abstammung des Öles: Um ein Urteil über die Abstammung eines Türkischrotöles zu bekommen, wobei es sich

meist um die Frage handelt, ob reines Ricinus-Türkischrotöl vorliegt, bestimmt man die Jodzahl und Acetylzahl des Gesamtfettes, zu dessen Abscheidung man wie bei der Gesamtfettbestimmung verfährt, aber den Zusatz von Stearinsäure unterläßt. Wird die Acetylzahl bei 140 oder höher, die Jodzahl nicht bedeutend niedriger als 70 gefunden, so liegt reines Ricinus-Türkischrotöl vor; ist eine der beiden Zahlen oder beide viel kleiner, so besteht die Probe aus einer Mischung von Ricinusöl mit anderen Ölen oder kann auch aus Olivenöl, Cottonöl, Ölsäure u. dgl. allein hergestellt sein.

Als Beispiel für die Zusammensetzung des Türkischrotöls sei die Analyse einer als vorzüglich anerkannten Sorte angeführt:

In Wasser löslicher Teil der Fettmasse		9·5 %
Unlöslicher Teil der Fettmasse	Neutralfett	1·3 %
	Fettsäuren	47·2 %
Gesamtfett		58·0 %
Ammoniak		1·8 %
Gesamtschwefelsäure		4·6 %

D. Schmiermaterialien.

Von dipl. Chem. **Jos. Klaudy.**

Unter dieser Bezeichnung werden alle jene Materialien zusammengefaßt, welche den Zweck haben, zwischen zwei aneinander bewegte Flächen fester Körper in dünner Schichte gebracht, die Flächenreibung wesentlich zu verändern, ohne im übrigen störende Nebenerscheinungen zu bewirken. Die Veränderungen der Flächenreibung können dabei in verschiedenem Sinne erfolgen. Der praktisch überwiegend in Betracht kommende Fall ist jener der möglichsten Verminderung der Reibung an den verschiedenen Lagerflächen der Maschinenteile. Die diesem Zwecke dienlichen Materialien können unter der Bezeichnung I. Maschinenschmiermaterialien zusammengefaßt werden. In anderen Fällen spielt der Schutz der Lauffläche vor Abnützungen bei zu großer Reibung die Hauptrolle, es kommen demnach nur II. Befettungsmaterialien in Betracht. Dieselben dienen auch häufig zu Abdichtungen der Räume vor und hinter der Reibungsfläche als Dichtungsmaterialien. Sehr häufig begnügt man sich bei Reibungsstellen mit jener Verminderung der Reibung, bei welcher eben nur mit

Sicherheit die gefährlichste Erscheinung, das sogenannte Heißlaufen der Flächen vermieden wird, und bedient sich dann der sogenannten III. Starrschmieren. Ein Fall der erwünschten Vermehrung der Reibung tritt praktisch, bei der Verhinderung des Gleitens der Lederriemen an den Riemenscheiben ein. Man bedient sich zu diesem Zwecke der Riemenschmieren, ein spezieller Fall von IV. Zähschmieren.

Unter der großen Anzahl von Materialien, welche geeignet wären, die Reibung herabzusetzen, ist eine engere Auswahl zunächst in der Richtung zu treffen, daß das Schmiermaterial keine störenden Nebenerscheinungen bewirkt, und sodann in ökonomischer Beziehung, d. h. in Bezug auf den Verbrauch, im Vergleiche mit der ersparten Reibungsarbeit, wofür man auch den Ausdruck Schmierwert gebrauchen kann.

I. Maschinen-Schmiermaterialien.

Diese Gruppe umfaßt alle an bewegten Maschinenteilen zur Anwendung kommenden Schmiermaterialien, welche den Zweck haben, die Reibung auf das jeweilig zulässige Minimum zu bringen. Es wird stets eine Grenze geben, unter welche man praktisch aus verschiedenen Gründen, vor allem aus ökonomischen, nicht herabgehen kann.

Im allgemeinen werden die Materialien mit kleinerer, innerer Reibung günstigere Effekte ergeben. Daher finden wir zumeist flüssige Schmiermaterialien, sogenannte a) Schmieröle im Gebrauche, welche sich derzeit im Handel nach ihrem Flüssigkeitsgrade (Zähflüssigkeit, Viskosität), entsprechend der Belastung des Lagers, abstufen. b) Konsistente Fette kommen nur für die schwersten Belastungen und für warme Lagerstellen in Betracht.

a) Schmieröle.

Als solche kommen gegenwärtig fast ausschließlich die Mineralschmieröle in Betracht. Selten werden noch fette Öle oder Mischungen dieser mit Mineralölen verwendet. Unter den Mineralschmierölen überwiegen weitaus die Erdölfraktionen. Daneben werden aber auch Braunkohlenteerdestillate, Asphaltdestillate etc. benützt. Andere Teeröle und Harzöle haben sich nicht bewährt und sind als Verfälschung zu behandeln.

Unter den fetten Ölen kommen hauptsächlich Olivenöl, Rüböl, Arachisöl und Ricinusöl in Verwendung.

Wesen des Schmiervorganges.

Im Grunde genommen handelt es sich bei der Schmierung von Reibungsstellen darum, die direkte Lagerflächenreibung durch die Reibung von Ölflächen aneinander zu ersetzen. Um dies zu ermöglichen, ist es notwendig, daß das Schmieröl kräftig an den Lagerflächen durch Adhäsion anhaftet, derart, daß sich stets eine genügend dicke Schichte des Öles erhält, trotzdem durch den Lagerdruck naturgemäß die Schichte beständig kleiner werden muß, indem Öl an den Lagerflächenrändern abtropft (Tropföl). Der Kohäsionswiderstand (Innere Reibung) allein, würde schon durch mäßige Lagerdrücke so rasch überwunden werden, daß in derselben Zeit die Regeneration der Schichte nicht erfolgen könnte. Die Schichte wäre nicht haltbar. Erst durch die Adhäsion in der Wandnähe erfährt dieser Widerstand eine derartige Vergrößerung, daß die Abflußgeschwindigkeit des Schmieröles bei den gebräuchlichen Lagerdrücken genügend verzögert wird, um die Schichtenregeneration zu ermöglichen. Darum sind alle haltbaren Schmierschichten nur äußerst dünn. Nach Versuchen von Hirn,[1]) Thurston,[2]) Kirchweger[3]) berechnete N. Petroff[4]) die Schmierschichtendicken bei Lagerdrücken von 0·1—111·2 Atmosphären, Geschwindigkeiten von 0·152—6·1 m und Temperaturen von 20° bis 73° C. zu 0·0006—0·057 mm.

Die Dicke der Schichte hängt jeweilig von zahlreichen Umständen ab, zunächst von der Natur des Öles und der herrschenden Lagertemperatur, sodann vom Lagerdruck. Bei ruhenden Lagerflächen strebt derselbe darnach, die Schichte beständig zu verkleinern. Die Schichtenabnahme erfolgt dabei nach einem bestimmten Gesetze, aber mit ungleicher Geschwindigkeit für verschiedene Schmieröle unter sonst gleichen Umständen, je nach deren Schlüpfrigkeit. Unter der Schlüpfrigkeit wird das durch die Adhäsion an den Lagerflächen bedingte Anwachsen des Widerstandes von Materialien kleiner innerer Reibung gegen das Herauspressen aus der Schmierschichte, bei der Verkleinerung dieser Schichte durch Druck verstanden. Materialien mit größerer innerer Reibung ergeben die Erscheinung der Klebrigkeit. — Nachdem, wie weiter unten ausgeführt werden wird, der Reibungskoeffizient unter sonst gleichen Umständen der Dicke der Schmierschichte umgekehrt proportional ist, vergrößert sich also beim gleichartigen Pressen der Lagerflächen die Reibung bei schlüpf-

[1]) Bull. d. l. Soc. Ind. d. Mulhouse, Bd. XXVI. 1854. 188 ff.
[2]) Thurston, Friction and lubrication.
[3]) Organ für die Fortschritte des Eisenbahnwesens 1864. 12.
[4]) Neue Theorie der Reibung, übersetzt von L. Wurzel 1887.

rigeren Ölen langsamer, als bei minder schlüpfrigen Ölen gleicher Anfangsreibung. Zwischen den Fingern läßt sich diese Tatsache durch das Gefühl erweisen, worauf bekanntlich eine lang geübte praktische Qualitätsprobe beruht.[1])

Im praktischen Betriebe einer Lagerstelle verbleibt der Druck auf die Schichte niemals so konstant, wie beim ruhenden Lager. Es treten vielmehr periodisch Erholungsmomente ein, in welchen stets eine Regeneration der größeren Schichte dadurch erfolgt, daß aus dem Vorratsgefäße der Schmiervorrichtung Öl zufließt. Die rasche Wirkung der Schmiervorrichtung wird durch einen Einpreßdruck und durch Schmiernuten wesentlich unterstützt. Am günstigsten ist in jedem Falle das Schwimmen des Lagers im Öle.

Von größtem Einflusse auf die Schichtendicke und deren Erhaltung ist die Geschwindigkeit der Bewegung am Lager. Das Öl erfährt durch die Bewegung der Maschinenteile, abnehmend gegen den ruhenden Lagerteil, einen Bewegungsantrieb senkrecht auf jenen, durch den Lagerdruck bewirkten und das Abfließen verursachenden. Diese beiden Kräfte ergeben eine Resultierende, welche das Öl zwingt, statt auf dem kürzesten Wege (in radialer oder achsialer Richtung) in Spiral- oder Schraubenlinien aus dem Lager auszutreten. Diese Wegverlängerung ist gleichbedeutend mit einer eventuellen Vergrößerung der Lagerlänge und bedingt dadurch eine entsprechende Widerstandsvermehrung, bezw. ein langsameres Abfließen. Je größer die Geschwindigkeit ist, desto leichter kann sich demnach die Schichte erhalten. Überdies wirkt bei den meisten, praktischen Schmiervorrichtungen die Erhöhung der Geschwindigkeit an und für sich ölnachsaugend, so zwar, daß sich die Schmierschichte durch Geschwindigkeitserhöhung vergrößert.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß die Schmierschichte im Betriebe kleinen Schwankungen unterworfen ist.

Für die Beurteilung der Eignung der Schmiermaterialien ergeben sich demnach vor allem zwei Gesichtspunkte:

1. Das Schmieröl muß eine kleine Reibung bewirken und
2. das Schmieröl muß sparsam im Verbrauche sein, d. h. möglichst zähflüssig und schlüpfrig sein.

ad 1. Die Reibung.

Die Reibung äußert sich an bewegten Maschinenteilen als ein Widerstand, dessen Überwindung einer bestimmten Energiemenge bedarf, welche dissipatif als Wärme austritt. Die austretende Gesamtwärme wäre das einfachste Maß der gesamten Reibungs-

[1]) J. Klaudy, Bericht des Schmiermat.-Komitees im Nied.-Österr. Gew.-V. 1899.

arbeit.[1]) Wird die dissipatife Wärme durch die leitenden Lagerteile nicht hinreichend rasch abgeleitet, so akkumuliert sie sich im Lager und es tritt eine Temperatursteigerung ein. In manchen Fällen steigt die Temperatur nur anfänglich und bleibt bei einem noch mäßigen Werte, gelinde schwankend, stehen[2]) (harmloses Warmgehen, Laugehen), in anderen Fällen steigt sie ununterbrochen bis zur Glühhitze des Lagers und endet mit dessen Zerstörung (Heißlaufen). Der erste Fall tritt ein, wenn die Anfangsreibung mäßig groß ist, durch die steigende Temperatur aber wieder vermindert wird. Der letztere Fall tritt bei zu großer Reibung überhaupt, besonders beim Versagen der Schmiervorrichtung ein und ist jene gefährliche Erscheinung, welche seit jeher den Zwang für die Anwendung von Schmiermaterialien gebildet hat. Mitunter begnügt man sich auch heute noch damit, nur das Heißlaufen der Lager zu verhindern. Das zeitgemäße Streben geht aber dahin, über diesen Zweck hinaus die Reibung möglichst geringe zu gestalten und damit den dissipatifen Arbeitsverlust auf ein Minimum zu bringen.

Der Arbeitsverlust durch Reibung ist in wirtschaftlicher Beziehung ein sehr beträchtlicher. A. Gadolin schätzte den Reibungsarbeitsverlust in einem Berichte an die russische Akademie der Wissenschaften zu 25 % der gesamten Maschinenarbeit. Dieser Verlust dürfte noch im Durchschnitte zu niedrig bemessen sein. Durch richtige Auswahl der Schmiermaterialien können unter Umständen beträchtliche Ersparnisse an Arbeit, bezw. Brennstoff gemacht werden. Ungünstige Schmierungen bedingen umgekehrt oft kaum glaubliche Verluste. Klaudy[3]) hat über den Einfluß der Schmiermaterialien zahlreiche, dynamometrische Versuche in niederösterreichischen Spinnereien gemacht. Das Ergebnis derselben ist in folgender Tabelle (S. 359) zusammengestellt.

Die Zahlen in der Tabelle bedeuten den dynamometrisch gemessenen mittleren Arbeitsverbrauch der Maschine bei verschiedener Schmierung unter sonst gleichen Umständen. Wie aus der letzten Kolonne hervorgeht, lassen sich durch richtige Schmiermittelwahl 8—11 % Arbeit leicht ersparen. Der extreme Fall von 44 % Ersparnis beweist die Gefahr unrichtiger Schmierung. Theoretisch läßt sich die Arbeitsersparnis aus dem Verhältnisse der Reibungskoeffizienten vor und nach der Schmierung ableiten.

---

[1]) Im Arbeitsprogramme des Schmiermaterialkomitees im Nied.-Österr. Gew.-V. sind Bestimmungen von Reibungsarbeiten in Lagern enthalten, welche in ein Kalorimeter montiert sind.

[2]) Großmann, Die Schmiermittel 1894. 159.

[3]) Noch nicht ausführlich veröffentlicht.

Bedenkt man, daß die Reibungskoeffizienten von Lagermetallen aufeinander ungefähr 0·2 und darüber betragen, d. h. daß der Reibungswiderstand 0·2 des Normaldruckes konsumiert, während durch Schmierung dieser Bruchteil auf 0·01 und darunter herabgedrückt werden kann, so ist ein Gewinn von $^{19}/_{20}$ der Reibungsarbeit erklärt. Auf diese Weise werden z. B. an einem einzigen Kurbellager von 60,000 kg Belastung bei 0·5 m Umfangsgeschwindigkeit nach C. *Volk*[1]) 76 Pferdestärken durch ein Öl von 0,01 Reibungskoeffizienten erspart. Durch Einführung eines Öles von dem Reibungskoeffizienten 0,005 könnte man an einem einzigen Lager noch weitere 2 HP. erübrigen. *Großmann*[2]) berichtet über einen Fall, wo in einer Spinnerei die vorhandene Wasserkraft unzu-

Schmierölsorten.

	A	B	C	D	E	F frisch	F lange benutzt	Größte Arbeitsdifferenz
Viskositäten nach Engler bei 20° C.	2·98	4·2	8·4	9·6	12·6	13·5	13·5	
Art der Maschine: Vorspinnmaschine	—	—	1·279 HP	1·399 HP	—	—	—	8·58 %
"	—	—	1·36 HP	1·48 HP	—	—	—	8·1 "
Ringspinnmaschine	3·30 HP	3·60 HP	—	3·71 HP	—	—	—	11·05 "
"	2·97 HP	—	—	—	--	4·98 HP	5·33 HP	44·28 "
Selfaktor	—	—	5·02 HP	5·64 HP	—	—	—	10 99 "
"	—	--	7·56 HP	—	—	8·42 HP	—	10·21 "
"	—	—	7·48 HP	—	8·22 HP	—	—	9·0 "

reichend wurde, weil die Öllager gegen Schmierlager mit konsistentem Fett vertauscht wurden. Daß der Geldwert einer Ölqualitätsersparnis nicht im Einklange steht mit dem Reibungsarbeitsverlust ist noch zu wenig allgemein anerkannt.

Für die Verminderung durch Schmierung kommt nur die *gleitende* Reibung in Betracht. Die *rollende* Reibung ist ohnehin sehr klein, ohne Schmierung ungefähr gleich der gleitenden bei guter Schmierung. Zur *Messung der Reibungswiderstandsarbeit* dienen sowohl die genannten *kalorimetrischen*, als auch die *dynamometrischen* Messungen, auf welche hier nicht näher eingegangen werden soll. In beiden Fällen erhält man die

[1]) C. Volk, Die Prüfung der Maschinenschmieröle. Österr. Ztg. f. Berg- u. Hüttenwesen 1898.

[2]) Großmann, Die Schmiermittel 1894. 6.

Anzahl der durch Reibung vernichteten Pferdestärken, welche in Prozenten der Gesamtarbeit zweckmäßig ausgedrückt werden.

Der Reibungswiderstand einer Reibungsstelle F ist stets dem Normaldruck P proportional. Um den letzteren zu eliminieren und nur den für die Reibungsflächen charakteristischen Widerstand für die Einheit des Normaldruckes zu erhalten, dividiert man den Reibungswiderstand durch den Normaldruck und nennt diesen Widerstand den Reibungskoeffizienten f.

$$F = fP$$

Die Reibungsarbeit per Sekunde ergibt sich sodann aus dem Produkte des Reibungswiderstandes mit der Geschwindigkeit U.

$$A = FU = fPU$$

Der Reibungskoeffizient für ungeschmierte Lagerflächen liegt ungefähr innerhalb der Grenzen von 0·15—0·44. Für geschmierte Lagerflächen sinkt derselbe sehr bedeutend, unter Umständen bis 0·007 herab. Die Größe des Reibungskoeffizienten geschmierter Lager ist fallweise zu ermitteln und hängt von zahlreichen Faktoren ab. Petroff hat in seiner obengenannten „Theorie der Reibung" diese Abhängigkeiten des Reibungskoeffizienten eingehend theoretisch untersucht.

Petroff gelangt bei seinen mathematischen Betrachtungen über den Reibungswiderstand eines unendlich langen Zylinders, welcher sich in einem konzentrischen Zylinder dreht, zur folgenden, für praktische Zwecke zulässig abgekürzten Formel für den Reibungskoeffizienten f:

$$f = \mu \frac{u}{dp},$$

worin μ den Koeffizienten der inneren Reibung des Schmieröles für die herrschende Temperatur bedeutet, u die Geschwindigkeit, d die Schichtendicke und p den Normaldruck pro Flächeneinheit. Der Reibungskoeffizient ist also keineswegs eine konstante Größe, welche nur vom Schmieröl abhängt, sondern vielmehr eine solche, welche in erster Linie durch die Bedingungen im Lager bestimmt ist, d. h. durch die Geschwindigkeit, die Belastung, die Schichtendicke und die Temperatur. Aber selbst in Betrachtung aller dieser Größen ist die Ermittlung noch durch folgende Umstände erschwert. Jede Änderung der Temperatur, und eine solche wird sich zweifelsohne im Beginne des

Betriebes bei jeder Schmierstelle einstellen und so lange währen, bis sich zwischen der erzeugten Reibungswärme und dem Wärmeableitungsvermögen des Lagers das Gleichgewicht hergestellt hat, bedingt zunächst eine Änderung von μ, die Reibung wird geringer. Damit ist aber bei konstantem Drucke ein rascheres Abfließen des Öles und eine Verkleinerung der Schichtendicke d verbunden, wodurch die Reibung wieder steigt.

Jede Änderung des Druckes bedingt eine Veränderung der Schichtendicke, und zwar ist annähernd die Dicke der Schmierschichte umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Drucke pro Flächeneinheit.

Jede Änderung der Geschwindigkeit bedingt bei reichlichem Schmierölvorrat eine Vergrößerung der Schichtendicke. Die einzelnen Abhängigen des Reibungskoeffizienten sind also noch untereinander abhängig, und zwar in einer sehr unklaren Weise. Bedenkt man, daß überdies nicht nur der Zustand der Reibungsflächen, sondern vor allem auch die reichliche oder spärlichere Schmierung einen großen, noch unsicheren Einfluß hat, so erkennt man, daß die Berechnung von Reibungskoeffizienten, ebenso wie die Messung derselben an praktischen Lagern derzeit genau unmöglich ist und nur in Betracht kommt, wenn man sich auf die Ermittlung relativer Näherungswerte beschränkt, denn vor allem werden sich die Schichtendicken und die wahren Öltemperaturen der genauen Messung entziehen. Die derzeitigen Ölprobiermaschinen, deren es sehr zahlreiche Konstruktionen gibt, auf welche hier nicht näher eingegangen werden soll, leiden an diesen Grundfehlern und geben daher noch keine zuverlässigen Werte auf wissenschaftlicher Basis, bei sehr gleichmäßiger Arbeit aber halbwegs brauchbare, relative Vergleichswerte. Sie teilen sich in zwei Gruppen, in solche, durch welche Reibungskoeffizienten erhalten werden, und in solche, bei welchen nur Lagererwärmungen verglichen werden.

Die Unsicherheit der Prüfungsergebnisse von Reibungen in Schmierlagern hatte schon lange zu dem Bestreben geführt, die Schmieröle außerhalb des Lagers, unabhängig von dessen eigenen Bedingungen, zu prüfen.

Wie selbstverständlich, konnte dabei nur der eine Faktor des Reibungskoeffizienten, die sogenannte, innere Reibung des Schmieröles, der Faktor μ erhalten werden, dessen Kenntnis aber immerhin von größtem Werte ist.

Zunächst sei nochmals betont, daß die innere Reibung in hohem Grade von der Temperatur abhängt, d. h. mit der Temperatur bedeutend abnimmt. Es gilt demnach nicht allein, die

Größe μ bei einer bestimmten Temperatur festzustellen, sondern auch deren Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln.

Definitionsgemäß wäre die innere Reibung jene Reibung, welche sich bei einer der Einheit gleichen Geschwindigkeit, in einer der Einheit gleichen Fläche entwickelt, wenn sich Flüssigkeitsteilchen aneinander verschieben. Es ist also μ in einer bestimmten Gewichtseinheit nur unter Angabe der Größe der gewählten Flächen- und Geschwindigkeitseinheit bestimmt und wächst mit der Größe dieser beiden Einheiten.

Zur wissenschaftlich genauen Messung der inneren Reibung gibt es im allgemeinen zwei Methoden. Entweder man läßt einen festen Körper in einer ruhenden Flüssigkeit sich bewegen (z. B. bei der Coulombschen Torsionswage), oder man läßt eine Flüssigkeit an einem ruhenden, festen Körper sich bewegen.

Die erste Methode bedingt ungemein komplizierte Rechnungen und ist darum schon minder empfehlenswert.

Die umgekehrte Methode hat durch die Praxis ihre Form bekommen. Man läßt Flüssigkeiten aus Röhren ausfließen, deren Länge mindestens den Durchmesser übertrifft: um das 70fache beim Durchmesser von 0·03 mm, das 80fache bei 0·04 mm, das 120fache bei 0·09 mm, das 170fache bei 0·11 mm, das 180fache bei 0·14 mm, das 310fache bei 0·65 mm u. s. w. Hat das Rohr diese Länge, dann ist es als kapillar zu betrachten, d. h. man kann annehmen, daß die Flüssigkeitsbewegung in einem solchen Rohre geradlinig (axial) und in konzentrischen Zylinderschichten stets mit gleicher, von der Achse zur Rohrwand aber abnehmender Geschwindigkeit erfolgt. Ferner kann man annehmen, daß der Druck in allen Punkten eines Querschnittes der gleiche ist und im übrigen vom Rohrbeginn zum Rohrende stetig, von Querschnitt zu Querschnitt nach einer linearen Gleichung $p = A - Bx$ abnimmt. Darin bedeutet p den Druck, A und B sind Konstante, x ist der Abstand vom Rohranfange. Sodann ist A der Volldruck vom Rohranfange, $A - B \cdot l$ der Druck vom Ende der Rohrlänge l. Die Druckdifferenz, die in Betracht kommende treibende Kraft p_0 wäre also Bl, demnach $B = \frac{p_0}{l}$.

Unter diesen Voraussetzungen ausgeführte Versuche, zunächst von Hagen[1]) (1839) und später umfassendere von Poiseuille[2]) (1843) haben bei konstanten Temperaturen das vielfach überprüfte und bestätigte Gesetz ergeben:

[1]) Pogg. Ann. 46. 437.

[2]) Ann. chim. pharm. [3] 7. 50; Pogg. Ann. 58. 424.

$$Q = K \cdot \frac{p_0 d^4}{l},$$

worin Q die Ausflußmenge pro Sekunde, d den Durchmesser der Röhre, l die Rohrlänge, p_0 die Druckdifferenz und K eine von der Natur der Flüssigkeit abhängige Konstante für eine bestimmte Temperatur bedeuten.

Für die Temperatur von 10° C., und unter der Annahme, daß p_0 durch die Millimeterzahl der Höhe einer Wassersäule bei 0° C. ausgedrückt wird, ergibt sich für Wasser eine Ausflußmenge Q in ccm:

$$Q = 183{\cdot}783 \frac{p_0 d^4}{l},$$

die mittlere Geschwindigkeit v ist dann:

$$v = 3177{\cdot}078 \frac{p_0 d^2}{l}.$$

Poiseuille hat auch die Abhängigkeit der Konstanten K für Wasser von der Temperatur ermittelt:

$$K = 135{\cdot}282 \, (1 + 0{\cdot}0336793 \, t + 0{\cdot}0002209936 \, t^2).$$

Die theoretische Ableitung der Hagen-Poiseuilleschen Formel wurde zunächst 1847 von G. C. Stokes, sodann 1860 von Neumann,[1] 1883 von N. Petroff[2] durchgeführt. Dieselbe führt zur Ausflußformel:

$$Q = \frac{\pi}{128 \, \mu} \cdot \frac{p_0 d^4}{l},$$

woraus sich die Größe der Konstanten K ergibt zu:

$$K = \frac{\pi}{128 \, \mu} \quad \text{oder} \quad \mu = \frac{\pi}{128 \, K}.$$

Für den obigen Wert von K bei 10° C. ($K = 183{\cdot}783$) berechnet sich daher die innere Reibung von μ zu 0·0001335 mg pro 1 qmm bei der Geschwindigkeit 1 mm, für Wasser.

Für eine beliebige Temperatur t^0 ergibt sich μ für Wasser zu:

$$\mu \text{ mg (pro 1 qmm und 1 mm Geschwindigkeit)} =$$
$$= \frac{\pi}{17299 \, (1 + 0{\cdot}0336793 \, t + 0{\cdot}0002209936 \, t^2)}.$$

[1] Arch. f. Anat. u. Phys. 1860.

[2] Theorie der Reibung 1887.

Aus dieser Formel berechnet sich nachstehende Tabelle:

Innere Reibung von Wasser.

Temperatur t° C.	Werte von μ in Milligrammen pro Quadratmillimeter bei einer Geschwindigkeit von 1 mm
0°	0·0001816
10°	0·0001335
20°	0·0001027
30°	0·0000821
40°	0·0000672

Für 20° C. ergäbe sich für 1 qmm Oberfläche bei der Geschwindigkeit von 1 cm ein Widerstand von 1·027 g.

Für die Bestimmungen der inneren Reibung anderer Flüssigkeiten empfiehlt es sich, die unter ganz gleichen Bedingungen erhaltenen Ausflußwerte auf Wasser von bestimmter Temperatur (etwa 20° C.) zu beziehen und nur die Faktoren (Multiplas) als Grade innerer Reibung anzugeben. Jacobson[1]) hat zuerst Versuche mit Rüböl durchgeführt. Die Temperaturformel lautet:

$$\mu = \frac{1}{1{\cdot}4 + 0{\cdot}529\,t + 0{\cdot}0507\,t^2}.$$

Petroff[2]) hat eine große Anzahl von Ölen auf ihre innere Reibung untersucht. Die Resultate sind in folgender Tabelle (S. 365) enthalten.

Zur Messung der inneren Reibung bediente sich Petroff des nachstehenden Apparates Fig. 53.[3]) In diesem wird die Zeit bestimmt,

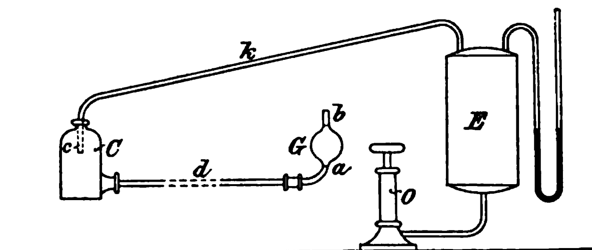


Fig. 53.

1) Petroff. Neue Theorie der Reibung 1887. 84.

2) Petroff, Dinglers Polyt. Journ. 280. 2.

3) J. Großmann, Die Schmiermittel, Wiesbaden 1894, C. W. Kreidels Verlag. S. 42.

Die Größen der inneren Reibung μ.

Öle	Rapsöl	Öle der Fabrik Ragosin & Co.				Öle der Fabrik Fuller			Öle der Société Anonyme de Petrole de Crimée			Öle der Fabrik Kuskowsk bei Moskau (Russ.-Amerik. Naphtha-Prod.-Gesellsch.)		
		Spindelöl	Maschinenöl	Winter-Waggonöl	Zylinderöl	Spindelöl	Maschinenöl	Waggonöl	Schmieröle No. I A	Schmieröle No. I B	Schmieröle No. II	Spindelöl	Maschinenöl	Winter-Waggonöl
Spez. Gew. bei 17·5° C.	—	0·888	0·905	0·910	0·916	0·8848	0·9125	0·9068	0·9150	0·9150	0·9100	0·9000	0·9050	0·9070
Die Temperatur in Celsiusgraden 10°	0·01438	—	0·04175	0·07576	—	—	—	—	0·01840	—	—	0·02625	0 04410	0·05655
15°	0·01170	—	0 02985	0·04593	—	0·00896	0 00936	0·00416	0·01228	0·01600	0·00429	0·01785	0·02876	0·03430
20°	0·00937	0·00406	0·02146	0·03230	0·07950	0·00634	0·00684	0·00320	0·00868	0·00733	0·00315	0·01236	0·01935	0·03009
25°	0·00750	0·00308	0·01523	0·02136	0·04425	0·00549	0·00615	0·00246	0·00640	0·00545	0·00250	0·00872	0·01373	0·01687
30°	0·00606	0·00239	0 01108	0·01525	0·03077	0·00317	0·00402	0·00208	0·00474	0·00415	0·00206	0 00657	0·01005	0·01254
35°	0·00495	0·00190	0·00816	0·01104	0 02162	0·00272	0·00316	0·00165	0·00358	0·00319	0·00167	0·00508	0·00740	0·00932
40°	0·00409	0·00162	0·00612	0·00816	0·01600	0·00226	0·00254	0·00138	0·00280	0·00246	0 00134	0·00395	0·00556	0·00688
45°	0·00342	0·00131	—	—	—	0·00190	0·00208	0·00114	0·00218	0·00194	0·00108	0·00310	0·00433	0·00516
50°	0·00290	0·00107	—	—	—	0·00159	0·00171	0·00098	0·00174	0·00157	0·00087	0·00187	0·00435	0·00413
55°	0·00246	—	—	—	—	—	0·00130	—	0·00126	0 00128	0·00076	—	—	0·00300

welche nötig ist, um ein bestimmtes Volumen des zu prüfenden Öles von bestimmter Temperatur unter bestimmtem Druck durch ein dünnes Rohr zu leiten.

Zur Bestimmung des während des Versuchs durch das Kapillarrohr *d* fließenden Ölvolumens dient das Glasrohr *G*, dessen Fassungsraum zwischen den Marken *a* und *b* genau bekannt ist. Das Öl gelangt in das Gefäß *C* durch das Rohr *c*, und der Ausfluß des Öles erfolgt durch das Rohr *d*, durch welches das Öl mittels komprimierter Luft gepreßt wird, welche aus dem Reservoir *E* durch das Rohr *k* strömt. Mittels der Pumpe *O* kann der Druck geregelt und ziemlich konstant erhalten werden. Zur Beobachtung des Druckes dient das an *E* angebrachte Quecksilbermanometer.

Die Zeit, während welcher die Kugel *G* sich mit Flüssigkeit füllt, wird mit Hilfe einer Sekundenuhr gemessen, und die Temperatur während des Versuches wird konstant erhalten. Um letzteren Zweck zu erreichen, steht der aus der Kugel *G* und dem Gefäß *C* bestehende Teil des Apparates in einem mit Wasser gefüllten Gefäße, welches überdies mit schlechten Wärmeleitern umgeben ist. Durch eingesetzte Thermometer kann die Temperatur des Wassers und des Öles jederzeit beobachtet werden.

Es sind noch zahlreiche andere Anordnungen für die gleiche Messung beschrieben worden.

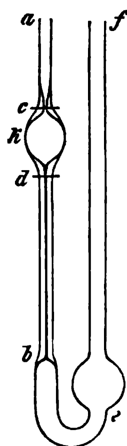


Fig. 54.

Eine sehr einfache und zweckmäßige Anordnung für die Bestimmungen von Flüssigkeitsreibungen hat W. Ostwald[1]) angegeben, welche aus einem U-förmig gebogenen Rohr nebenstehender Form (Fig. 54) besteht. Das Rohr enthält zwei Kugeln. Die untere kommuniziert mit dem weiten Rohre und dient zur Füllung, die obere hat zwei Beobachtungsmarken und ist über der Kapillare angeordnet.

Nach der Füllung der unteren Kugel wird ein Luftdruck auf die Füllung ausgeübt und diese durch die Kapillare hinaufgetrieben. Man beobachtet die Zeit, welche die Flüssigkeit braucht, um von der unteren bis zur oberen Marke zu steigen. Der Apparat wird mit Wasser geaicht und die Resultate werden relativ auf die Zeit für Wasser bezogen.

Andere Anordnungen sind von Wiedemann,[2]) A. Sprung,[3]) R. Přibram und A. Handl[4]) etc.

---

[1]) Lehrb. d. allg. Chemie, 1. Bd., 2. Aufl., 1891.
[2]) Pogg. Ann. 99. 221. 1856.
[3]) Pogg. Ann. 159. 1. 1876.
[4]) Wien. Sitzungsber. d. Akad. d. W. 1878 u. 1879.

Für die technischen Zwecke hat man die Reibungsbestimmungen auf Kosten der Richtigkeit noch weiter vereinfacht und mißt die relativen Ausflußwerte aus weiten, kurzen Röhren, für welche die Ausflußgeschwindigkeit nicht mehr, unter sonst gleichen Verhältnissen, allein durch die innere Reibung bedingt ist, bei welchen vielmehr, da die Strömungen bereits durch krummlinige Bewegungen (Wirbel) gestört werden, andere, unbekannte Gesetze der Hydrodynamik mitspielen. Man nennt solche Apparate Viskosimeter, die erhaltenen, relativen Zahlen im Vergleiche mit Wasser von 20° C. die Grade der Zähflüssigkeit oder Viskosität. Über die einschlägigen Apparate und Berechnungen ist oben S. 90 ausführlich gesprochen. Die Viskositäten sind nicht als zuverlässige Reibungswerte benutzbar, bilden aber schätzbare Grundlagen für den beiläufigen Wert der inneren Reibung zu Handelszwecken. Sie haben den Vorteil der raschen Ausführbarkeit ihrer Bestimmung, auch in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur (Viskositätskurve).

Allgemein ist heute das Englersche Viskosimeter im Gebrauche, und muß nur bemerkt werden, daß vergleichbare Messungen unbedingt ängstlich gleiche Dimensionen, Materialien und Handhabungen erfordern. Selbst die Eigenschaft der Messungen als relative schützt nicht gegen diese Forderung, denn abgesehen davon, daß die Aichziffer für Wasser nicht dauernd richtig bleibt und überprüft werden muß, sind die bei kontrolliertem Wasserwerte mit zwei nur etwas abweichenden Viskosimetern ermittelten Viskositätsziffern von Ölen leicht bis zu einem Grade abweichend.

Auf Grund der Viskositäten bei 20° C. werden die Schmieröle in Spindelöle (für leichte Belastung und große Geschwindigkeit) mit einer Viskosität unter 10°, und in Maschinenöle (schwere Belastung) mit über 10° Viskosität im Handel eingeteilt. Die Viskositätsmessungen werden zweckmäßig auf Grund der Vorschläge zur einheitlichen Prüfung von Mineralschmierölen ausgeführt. Solche bestehen vom deutschen Verbande für die Materialprüfungen der Technik aus dem Jahre 1900 unter dem Titel: Grundsätze für die Prüfung von Mineralschmierölen,[1]) und vom Schmiermaterial-Komitee im Niederösterreichischen Gewerbevereine in Wien aus den Jahren 1900 und 1901 unter den Titeln: Vorschriften für die einheitliche Prüfung von Mineral-Schmierölen[2]) und Durchführungs-Erläuterungen hierzu.[3])

---

[1]) In der Folge schlechtweg als „deutsche Grundsätze" bezeichnet.
[2]) In der Folge schlechtweg als „Wiener Vorschriften a)" bezeichnet.
[3]) In der Folge schlechtweg als „Wiener Vorschriften b)" bezeichnet.

Die deutschen Grundsätze besagen unter dem Titel:

„IV. Flüssigkeitsgrad.

9. Die Bezeichnung „Flüssigkeitsgrad (Viskosität)“ und die bisherige zahlenmäßige Ausdrucksweise sind beizubehalten.

10. Die Benutzung der Englerschen Vorrichtung ist beizubehalten.

11. Die Versuchsdauer bei Benutzung der Englerschen Vorrichtung durch Bestimmung der Ausflußzeiten von 50 und 100 ccm abzukürzen, ist für dickflüssige Öle zulässig, für dünnflüssigere Öle aber nur als Kontrollversuch gegenüber der Ausflußzeit von 200 ccm; bei Mangel an genügenden Ölmengen kann man auch mit kleineren Einfüllungen als 240 ccm arbeiten und durch Benutzung von Verhältniszahlen die Ausflußzeit von 200 ccm berechnen. Geschieht dies, so ist die eingefüllte Ölmenge im Bericht anzugeben.

12. An Maschinen- und Eisenbahnölen sind die Bestimmungen bei 20° und 50° C., an Zylinderölen bei 100° und 150° bezw. 180° C. auszuführen.

13. Um zufällige, grobe Verunreinigungen zu entfernen, sind die Öle vor den Versuchen durch ein Sieb von $^1/_3$ mm Maschenweite zu gießen. Sehr dicke Öle sind hierzu schwach zu erwärmen.

14. Über den Rückstandsbefund ist ein Vermerk in das Prüfungsergebnis aufzunehmen. Bei allen Bestimmungen des Flüssigkeitsgrades ist auch vor und nach dem Versuch die obere Mündung des Ausflußröhrchens zu untersuchen ob Verunreinigungen (insbesondere Textilfasern) vorhanden sind.

15. Wasserhaltige Öle sind vor den Versuchen entweder durch Schütteln mit Chlorcalcium und Filtrieren durch ein trockenes Filter oder durch vorsichtiges Erwärmen auf 110° C. in offner Schale bis zum ruhigen Fließen zu entwässern. Mit dem entwässerten Öl ist eine Kontrollbestimmung auszuführen.“

Die Wiener Vorschriften a) besagen unter dem Titel:

„4. Viskosität (Flüssigkeitsgrad).

Die Bestimmung erfolgt mit dem geaichten Englerschen Viskosimeter. Das letztere muß für Wasser von + 20° C. eine Ausflußzeit von 50—52 Sekunden für 200 ccm ergeben und muß dessen Ausflußröhrchen vor und nach jedem Versuche auf Verunreinigungen untersucht werden (insbesondere auf Fasern).

Als Versuchstemperaturen haben zu gelten:

1. Für Öle, welche bei gewöhnlicher Temperatur zur praktischen Anwendung gelangen, 20° C.

2. Für Öle, welche bei höheren Temperaturen Verwendung finden, je nach den Verhältnissen 50° und 100° C., ausnahmsweise auch noch 150° C.

Für genauere Untersuchungen ist die Viskositätskurve in Intervallen von 10° zu 10° zu bestimmen.

Grobe Verunreinigungen werden durch ein Sieb von $^1/_3$ mm Maschenweite entfernt. Dabei ist höchstens ein ganz gelindes Erwärmen zulässig. Der Rückstand ist zu beschreiben. Bei wasserhältigen Ölen soll eine Kontrollprobe mit dem getrockneten Öle ausgeführt werden. Die Trocknung geschieht durch Schütteln mit geschmolzenem Chlorcalcium und Filtrieren durch ein trockenes Faltenfilter. Ausnahmsweise kann man das wasserhältige Öl zur Kontrolle auch durch vorsichtiges Erhitzen im Sandbade in offener Schale, bis eine ruhige Oberfläche vorhanden ist (bei höchstens 110° C.), entwässern.“

Die Wiener Vorschriften b) besagen:

„Ad 4. Viskosität (Flüssigkeitsgrad).

Erfordernisse:

1 amtlich geaichtes Viskosimeter nach Engler, mit Gasflammring (eventuell mit Spiritusheizung) und Verschlußstöpselführung durch den Deckel, vergoldet auf Stativ (Dreifuß), nebst zwei zugehörigen Thermometern.

2—3 Viskosimeterkolben mit den Marken 200 ccm und 240 ccm am Halse, bequem unter die Viskosimeter-Ausflußöffnung passend.

Einige Lederstreifchen (mäßig breit und rund) von $1^1/_2$ mm Durchmesser.

1 Becherglas, 500 ccm Inhalt.

1 Topf, zylindrisch, aus emailliertem Eisenblech, von solcher Breite und Höhe, um das Becherglas darin bequem kühlen zu können.

1 dünner Glasstab zum Umrühren des Öles beim Kühlen, 15—20 cm lang.

1 Sekundenuhr, zweckmäßig eine durch Drücken ein- und abstellbare sogenannte Rennuhr (Stopuhr) mit Minutenspringzeiger.

Ausführung:

Von jedem Viskosimeter muß die Auslaufzeit von 200 ccm Wasser, bei Füllung bis zu den Kontrollmarken (das ist mit 240 ccm) genau durch den Aichschein bekannt sein. Diese Zeit soll circa 50—52 Sekunden betragen. Vor jedem Versuche muß das Viskosimeter innen, und ganz besonders im Ausflußrohre, gut mit Benzin gewaschen und gereinigt, und von Fasern sorgfältig befreit werden. Zum Reinigen des Ausflußröhrchens eignet sich am besten ein Lederstreifen.

Der äußere, ringförmige Gefäßraum des Viskosimeters dient für das Heizbad und wird ein für allemal mit einem beliebigen über 160° C. entflammenden Mineralöle gefüllt. Die Temperatur dieses Mineralöles muß für Versuche bei 20° C. durch kaltes Wasser außerhalb des Viskosimeters auf circa 15° C. gebracht werden. Dazu wird das Becherglas benützt.

Sodann wird der innere, mit dem Holzstöpsel unten verschlossene Raum so weit mit dem Probeöle gefüllt, daß die drei Spitzenmarken sich eben im Flüssigkeitsspiegel befinden. Ist dies nicht erreichbar, so muß der Apparat, eventuell durch Unterlegen unter einzelne Füße, horizontal gestellt werden. Auch ist die vorgeschriebene Flüssigkeitsmenge (240 ccm) genau einzuhalten.

Die richtige Füllung erleichtert man sich dadurch, daß man zuvor in einem disponiblen Viskosimeterkolben die 240 ccm des Probeöles abmißt und vom Kolben eingießt.

Nunmehr wird der innere Raum mit dem (für die Stöpselführung durchlochten) Deckel verschlossen, wobei im Deckel das für die Bestimmung maßgebende Thermometer vorher durch einen Kautschukpfropfen so eingesetzt ist, daß beim Schließen des Deckels der Quecksilberkörper des Thermometers bis nahe auf den Boden des inneren Gefäßes reicht, damit nicht vor Beendigung des Ausflusses von 200 ccm das Thermometer außer die Flüssigkeit gelange. Thermometer, bei welchen nach dieser zu fordernden, tiefen Einsetzung die Marke für die Versuchstemperatur nicht mehr von oben sichtbar ist, sind zurückzuweisen.

Jetzt hat die Temperatureinstellung zu erfolgen. Bei der Versuchstemperatur von 20° C. geschieht dieselbe am besten durch Abwarten des Temperaturausgleiches in den beiden Gefäßen unter Mitwirkung der äußeren Lufttemperatur. Erforderlichenfalls ist das Ölbad etwas zu erwärmen.

Bei höheren Temperaturen wird sofort die Heizung betätigt, mit der Vorsicht, die Temperatur im äußeren Heizbade nur um einige Grade höher zu steigern, als die Versuchstemperatur beträgt. Dabei muß stets beachtet werden, daß der Übergang der Wärme in das innere Gefäß naturgemäß eine gewisse Zeit braucht, und nicht beschleunigt werden darf, da sonst eine Überwärmung des inneren Öles eintritt. Die gleichmäßige Verteilung der Wärme im Innern erfolgt erst nach einiger Zeit. Es ist deshalb zweckmäßig, den Versuch etwa 5 Minuten nach erreichter Innentemperatur zu beginnen.

Die Heizung wird während des Versuches so klein gestellt, daß sie nur die Wärmeverluste durch Luftkühlung ersetzt, nicht aber die Temperatur weiter steigert.

Nunmehr wird ein reiner, trockener Viskosimeterkolben genau unter die Mitte des Ausflußröhrchens gestellt, worauf der Versuch beginnen kann. Dazu wird vollkommen gleichzeitig der Holzstöpsel herausgehoben, und durch den Drücker die Sekundenuhr in Bewegung gesetzt (beziehungsweise in Ermanglung einer Stopuhr die Zeit auf Sekunden genau abgelesen und notiert). Während des nunmehr erfolgenden Fließens hat man nur zu beachten, daß die Temperatur gleich bleibt. Kleine Temperaturschwankungen haben oft großen Einfluß auf das Ergebnis. Wenn der kugelähnliche Unterteil des Viskosimeterkolbens gefüllt ist, hält man sich zur Aufnahme des Versuchsergebnisses bereit.

Diese Aufnahme hat in demselben Augenblicke zu erfolgen, in welchem 200 ccm abgeflossen sind. Sowie also der Flüssigkeitsspiegel die Marke 200 ccm des Kolbens erreicht, drückt man die Uhr ab, bezw. liest, auf Sekunden genau, die jeweilige Zeit auf der Uhr ab, falls keine Stopuhr vorhanden war.

Man hat nunmehr die Ausflußzeit für 200 ccm bei der gewünschten Temperatur. Diese wird durch jene, auf dem Aichscheine bestätigte und kontrollierte Ausflußzeit von 200 ccm Wasser bei 20° C. (in der Regel 50—52″) dividiert. Der Quotient bedeutet die A n z a h l d e r G r a d e V i s k o s i t ä t nach E n g l e r.

Als Versuchstemperaturen empfiehlt sich nach den Vorschriften:

1. überhaupt nur die Fixpunkte 20° C., 50° C. und 100° C. im allgemeinen zu wählen und

2. unter diesen Temperaturen nur jene zu benutzen, bezw. deren Benutzung zu verlangen, welche in der Praxis für das betreffende Öl tatsächlich annähernd in Frage kommt, wobei man aber im E n g l e r schen Viskosimeter nicht höher gehen darf als auf 150° C. Über 100° C. sollen Messungen nur ausnahmsweise verlangt werden, weil der Unterschied in der Viskosität zwischen 100° C. und 150° C. im allgemeinen nur sehr gering ist.

Für alle gewöhnlichen Fälle der Praxis genügen die Viskositätsmessungen zwischen 20° und 100° C.

In Fällen, wo es sich um eine genaue Ölunterşuchung für besondere Zwecke handelt, bestimmt man die Viskosität in Zwischenräumen von 10 zu 10° C. und trägt auf ein rechtwinkeliges Koordinatensystem die Temperaturen als Abscissen, die Viskositäten als Ordinaten auf. Die Verbindung der gefundenen Punkte ist die Viskositätskurve. Für jede Viskositätsbestimmung ist stets eine noch unbenutzte Probe zu nehmen.

S e h r w i c h t i g i s t a u c h d i e P r ü f u n g a u f m e c h a n i s c h e V e r u n r e i n i g u n g d e r Ö l e.

Enthält ein Öl g r o b e V e r u n r e i n i g u n g e n,[1]) so muß es unbedingt

---

[1]) E r f o r d e r n i s s e: 1 Sieb aus feinem Messingdraht mit $^1/_8$ mm Maschenweite, in Messingreifen gefaßt, mit $^5/_4$ l Inhalt, bei ca. 10 cm Durchmesser. Das

durch ein Sieb von $^1/_3$ mm Maschenweite, zweckmäßig in eine Porzellanschale laufen gelassen werden. Womöglich hat dies bei Zimmertemperatur zu geschehen. Nur wenn es gar zu träge fließt, ist ein ganz kurzes Erwärmen in einer Abdampfschale im Sandbade (auf höchstens 50° C.) zulässig. Der Rückstand auf dem Siebe ist genau zu besichtigen und in seinem Aussehen und seiner verhältnismäßigen Menge zu beschreiben.

Sehr häufig sind Öle wasserhaltig. Man erkennt dies entweder daran, daß das Wasser am Boden liegt, oder daran, daß es im Öle in Kügelchen schwebt, oder an einer trüben, mitunter milchigen Beschaffenheit des Öles. Auch zeigt sich beim Erhitzen wasserhaltiger Öle ein Schäumen bezw. Stoßen der Flüssigkeit im Gefäße. Wasserhaltige Öle werden, wenn sich das Wasser beim Stehen nicht abscheidet, wie sie sind, nach den Vorschriften geprüft, und überdies wird, wenn dies wünschenswert erscheint, eine Probe entwässert und im entwässerten Zustande zur Kontrolle nochmals geprüft.

Die Vornahme der Entwässerung, sowie das Ergebnis der Kontrolle ist besonders im Ölprüfungsresultate anzuführen.

Die Entwässerung[1]) erfolgt einwandfrei nur in folgender Weise:

Ein Liter Probeöl wird in die Flasche gefüllt, hierauf werden 100 g = 0·1 kg im Tuch mit dem Hammer grob zerstoßenes Chlorcalcium zugesetzt, worauf das Öl in der Flasche mit dem Chlorcalcium gut durchgeschüttelt wird

Sodann wird in den Trichter ein passendes Faltenfilter eingelegt, der Trichter in das Filtriergestell eingesetzt, unter den Trichter das reine, trockene Becherglas gegeben und das Öl partienweise durch das trockene Filter durchfiltriert. Das Chlorcalcium mit dem aufgenommenen Wasser verbleibt auf dem Filter. Das durch das Filter geflossene Öl ist für die Kontrollprobe bereit.

Nur ausnahmsweise wäre auch gestattet, das Öl in der unter 4. beschriebenen Porzellanschale im Sandbade (dto. unter 4.) bis zu höchstens 110° C. so lange zu erhitzen, bis eine ruhige Oberfläche auftritt. Bei dieser Entwässerungsart sind aber geringe Veränderungen der Zusammensetzung des Öles nicht ausgeschlossen, besonders beim Überhitzen der Wände."

Sieb hat am oberen Rande drei eiserne Fortsätze zur Auflagerung auf den Dreifuß.

2 Abdampfschalen aus Porzellan mit Ausguß mit $^5/_4$ l Inhalt.

1 Dreifuß, in welchem das Sieb mit seinen Fortsätzen hängen kann und welcher mit seinen Füßen über die Porzellanschale greift.

Ein großes Sandbad (flache Eisenblechschale mit Sand zu $^2/_3$ gefüllt) für die Erwärmung der Porzellanschale, mit Dreifuß.

1 Glasstab, in die Abdampfschale passend, zum Rühren und als Hilfsmittel, um das Abtropfen beim Ausgießen zu vermeiden.

Ferner das Thermometer unter 1.

[1]) Erfordernisse: 1 Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel, $1^1/_4$ l Inhalt

1 kg geschmolzenes Chlorcalcium in Stücken in gut schließendem Pulverglase.

1 Leinentuch.
1 Hammer.
1 Trichter, ca. 14 cm obere Durchmesser.
1 Becherglas, $^5/_4$ l Inhalt.
1 Buch Filtrierpapier.
1 Scheere.
1 Filtriergestell aus Holz.

Angaben über einige Zahlenwerte von Viskositäten finden sich in den Tabellen im Kapitel „Feuersicherheit der Öle".

ad 2. Der Verbrauch.

Darunter soll die in der Sekunde durch den Lagerdruck aus den Lagerrändern austretende, also schichtendickenvermindernd und daher reibungsvermehrend wirkende Schmierölmenge verstanden werden, ohne Rücksicht auf die, praktisch stets bis zu einem gewissen Grade eintretende Wiederverwendung. Die Bedingungen der letzteren siehe unter dem Kapitel „Veränderlichkeit der Beschaffenheit".

Es ist also der theoretische und nicht der praktische Verbrauch gemeint. Der so definierte, theoretische Verbrauch wird durch die Schwankungen der Belastung, welche nie zu vermeiden und übrigens wegen der Schichtenregeneration nützlich sind, praktisch nie erreicht. Da diese Schwankungen aber unkontrollierbar sind, so wird die Theorie von ihnen stets absehen müssen und sich mit der Ermittlung des berechenbaren Verbrauches begnügen müssen.

Für diesen theoretischen Verbrauch gilt nun folgende Betrachtung:

Durch den Druck gegen die Lagerflächen, welchem bekanntlich die Geschwindigkeit entgegenwirkt, wird die Ölschichtendicke nach einem, von der Natur des Öles abhängigen Gesetze konstant vermindert, bis, theoretisch in unendlich langer Zeit, die Lagerflächen ölfrei sind. Dieses Gesetz zu ermitteln, ist bisher nicht gelungen, ist aber eine wichtige Aufgabe. Dieser dienen die im Zuge befindlichen Arbeiten von J. Klaudy,[1]) mit Unterstützung des Schmiermaterial-Komites im Niederösterreichischen Gewerbevereine in Wien. Denselben liegt folgender Gedankengang zu Grunde: Das zu suchende Gesetz hat die Zeit Z zu ermitteln, in welcher aus einer Anfangsschichte D eine Endschichte d, beim wirksamen Ausflußdruck P und der Anfangstemperatur t zwischen gegebenen Lagermetallflächen gebildet wird, welche eine mittlere Widerstandslänge l (worunter der Weg der Ölteilchen in der Schichte verstanden sein soll) haben.

Zunächst ist klar, daß das Gesetz eine Konstante enthalten muß, welche von der Natur der sich berührenden Materialien abhängig ist, und zwar sowohl des Schmieröles, als auch der

---

[1]) Bericht über die Ziele und den Stand der Arbeiten des Schmiermaterialkomitees im Niederösterreichischen Gewerbevereine in Wien vom 11. Dez. 1899.

Lagermetalle. Im übrigen muß es die obigen Lagerdimensionen und Lagerbetriebsbedingungen enthalten.

Am relativ einfachsten werden die Betrachtungen an einem horizontalen Kreis-Plattenlager, bei welchem der Druck von außen in allen Punkten gleich ist. In Anbetracht der dünnen Schichten und der beträchtlichen Widerstandslänge der Lager kann die Abströmung des Öles in Flächen parallel zur Lagerfläche, mit abnehmender Geschwindigkeit von der Zentralölfläche zu den Lagerflächen angenommen werden, analog wie in Kapillarröhren. Die Rohrlänge wird ersetzt durch die mittlere Widerstandslänge, im Falle ruhender, d. h. sich nicht reibender, aber durch den Druck sich nähernder Kreisplatten durch den Radius l. Dann sieht man, daß das obige Problem hinausläuft auf die Bestimmung der Ausflußzeit Z für das Volumen $(D-d)\pi l^2$. Nachdem in einem beliebigen Moment, in dem die Dicke δ ist, die freie Randfläche (Ausflußquerschnitt) $\delta \cdot 2\pi l$ beträgt, der Ausfluß somit $v$mal so viel pro Sekunde und $z$mal so viel in z'', wenn wir die variable, mittlere Ausflußgeschwindigkeit mit v für die Druckeinheit bezeichnen, so ist, da $v \cdot z \cdot \delta 2\pi l$ gleich sein muß $\pi l^2 d\delta$:

$$Z = \frac{l}{2P}\int_d^D \frac{d\delta}{v\delta}.$$

In der Bestimmung der Größe v, welche auch die Materialkonstante enthält, konzentriert sich die Schwierigkeit der Frage. Sobald sich diese Größe finden läßt, erscheint die Frage durch obige Formel gelöst.

Die oben genannten Versuche streben dieses Ziel auf experimentellem Wege, zunächst für ruhende Platten, an. Die vorläufigen Ergebnisse entziehen sich noch der Besprechung und sind zum Teile in dem genannten Berichte enthalten. Jedenfalls steht aber fest, daß die gebräuchlichen Viskositätsmessungen nicht als zuverlässige Verbrauchsmaße betrachtet werden dürfen, daß vielmehr jene Kapillar-Viskositäten maßgebend sein müssen, welche in den Schmierschichten ähnlichen Dicken unter sonst ähnlichen Verhältnissen gemessen worden sind. Vergleicht man diese beiden Viskositäten bei veränderlichen Schichtendicken, so erhält man einen Ausdruck für die Veränderung des Ausflußwiderstandes mit der Annäherung der Zentralölschichte an die Wand, welcher als Adhäsionsmaß unter der Bezeichnung „Schlüpfrigkeit“ vorgeschlagen werden soll. Die Schlüpfrigkeit und der Anfangswiderstand, welcher durch die Englersche Viskosität

gemessen werden kann, im Vereine mit ihren Temperaturabhängigkeiten sind die Grundlagen der theoretischen Verbrauchsmessungen.

Außer den genannten, beiden Grundeigenschaften kommen noch zahlreiche, andere in Betracht, welche sich in zwei Gruppen gliedern, in solche, welche störende Nebenerscheinungen unter besonderen Verhältnissen bedingen, und solche, welche nur einen Wert für die nähere Beschreibung eines Schmieröles haben.

Zu der ersten Gruppe gehören:

3. Die Feuergefährlichkeit.
4. Die Kälteunbeständigkeit.
5. Die Veränderlichkeit der Beschaffenheit überhaupt und
6. Die Angriffsfähigkeit für Lagermetalle.

Zu der zweiten Gruppe gehören:

7. Das spezifische Gewicht.
8. Die Konsistenz.
9. Das Aussehen.
10. Die Löslichkeit und
11. Die chemische Beschaffenheit.

ad 3. Die Feuergefährlichkeit.

Zur Beurteilung derselben bedient man sich bei Mineralölen der Bestimmungen des Flammpunktes und des Zündpunktes (Brennpunkt). Unter dem ersteren versteht man jene niedrigste Temperatur, bei welcher die aus der Flüssigkeit tretenden Dämpfe in ihrer selbsttätigen Mischung mit Luft unmittelbar über der Flüssigkeitsfläche explosiv abzubrennen vermögen. Beim weiteren Erhitzen wiederholt sich zunächst die Dampf-Flammerscheinung immer lebhafter, ohne die Flüssigkeit zu entzünden. Nach einem gewissen, variablen Temperaturintervall findet dann die Flüssigkeitsentzündung statt (Zündpunkt). Wie sofort ersichtlich, sind die gefundenen Temperaturen bei genau gleichmäßigem Proben immerhin ziemlich übereinstimmend zu erhalten, wissenschaftliche Konstanten sind sie aber nicht, da sie von dem Bewegungszustande der Luft, von der Geschwindigkeit der Erhitzung (und daher auch von der Wärmeleitung des Apparates) und von den pyrogenen Zersetzungen durch partielle Überhitzungen infolge mangelhafter Strömung u. a.

abhängig sind. Zur Erhöhung der Genauigkeit der Bestimmungen sind verschiedene, besondere Einrichtungen getroffen worden, z. B. von R. Kißling[1]) eine Zugluftschutzvorrichtung, von anderen, z. B. Brenken, Deckelverschlüsse. Der vollkommenste Apparat ist der Flammpunktprüfer von Pensky-Martens[2]) (Fig. 55).

Der Apparat besteht aus einem Gefäße *E* zur Aufnahme des zu untersuchenden Öles. Die Durchbrechungen des Deckels dieses Gefäßes sind durch einen Drehschieber verdeckt, und durch den Deckel ragt ein Thermometer und ein Rührer in den Ölbehälter. Die langsame und gleichmäßige Erwärmung des Öles wird durch einen gußeisernen Heizkörper *H* vermittelt, in welchen der Ölbehälter *E* eingesenkt wird, welcher gegen starke Ausstrahlung durch einen isolierenden Luftmantel mittels der Schutzglocke *L* geschützt wird. Die Erwärmung erfolgt durch einen beigegebenen Gasbrenner event. durch eine Spirituslampe.

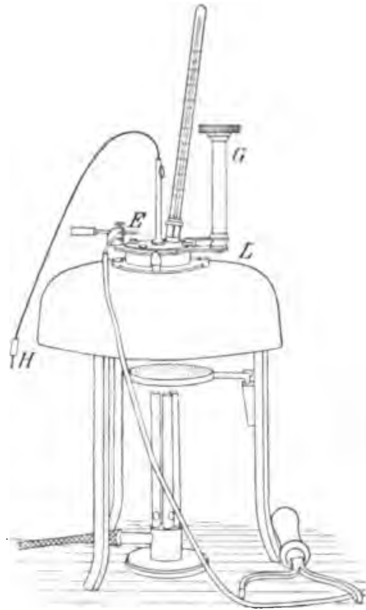


Fig. 55.

Über die Handhabung des Apparates folgt Näheres unten.

Für die Zwecke der Praxis genügen zumeist die Bestimmungen im offenen Tiegel.[3])

Nach Holde[4]) soll die Bestimmung des Flammpunktes von Ölen, welche nur geringe Mengen von leichtflüchtigen Bestandteilen enthalten, stets im geschlossenen Apparate vorgenommen werden, da die geringen, an der Oberfläche sich sammelnden Dampfmengen nicht hinreichen, um eine Entzündung zu ermöglichen.

Derselbe Autor[5]) konstatiert, daß ein, wenn auch sehr ge-

[1]) Chem.-Ztg. 1899. 800.

[2]) Näheres über die Untersuchungen resp. Resultate mit diesem Apparate siehe im 2. Heft des Jahrganges 1889 der Mitteilungen aus den Königlichen technischen Versuchsanstalten in Berlin, S. 64—74.

[3]) A. Künkler, Chem.-Ztg. 1899. 23.

[4]) Mitt. d. kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1889. 64.

[5]) Mitt. d. kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1889. 64.

ringer Wassergehalt die Flammpunktsbestimmung in erheblichem Maße beeinflussen kann. Die Öle sind daher bei der Probenahme in ganz trockene Gefäße zu füllen und vor dem Versuche auf ihren Wassergehalt zu prüfen. Ergibt sich ein solcher, so ist das Öl erst durch Schütteln mit Chlorcalcium und eintägiges Stehenlassen zu entwässern. Öle, die beim Erwärmen gar nicht oder nur sehr wenig schäumen, können direkt benutzt werden.

Nach E. Parry soll nicht mehr als 5 % bei Wasserbadtemperatur flüchtiger Substanz geduldet werden, weil sonst der Zündpunkt sinkt.

Künkler[1]) gibt folgende Zahlen für die Flammpunkte und Zündpunkte einer Reihe von Schmierölen (S. 377).

Als unterste Grenze für den Flammpunkt kann man bei der Prüfung im offenen Tiegel für Maschinenschmieröle etwa 140° C., für Zylinderöle 180° C. annehmen. Für Mineralöl, welches für Kolben und Schieber von Lokomotiven angewandt und rein, d. i. unvermischt, gebraucht wird, wird ein Flammpunkt von mindestens 220° C. verlangt. Indessen sind die Anforderungen in verschiedenen Ländern verschieden.

Die deutschen Grundsätze besagen:

VI. Flammpunkt.

25. Die Festsetzung einer Mindestgrenze für den Flammpunkt ist für Eisenbahnöle, Maschinenöle, Zylinderöle u. s. w. erwünscht, um das Schmieröl in einfacher Weise als frei von leichtflüchtigen Ölen und nicht feuergefährlich zu kennzeichnen, ferner zum Nachweis, daß es sich um ein und dasselbe Öl handelt, und weil der Flammpunkt bis zu einem gewissen Grade mit wesentlichen Eigenschaften der Öle zusammenhängt. Die Höhe dieser Grenzen ist für die verschiedenen Sorten von Ölen nach Maßgabe der besonderen Betriebsbedürfnisse festzusetzen.

26. In allen Fällen, in denen es sich um Erzielung möglichst großer Genauigkeit handelt, ist die Pensky-Martenssche Vorrichtung, in anderen Fällen auch der offene Tiegel zu benutzen.

27. Mit dem Ergebnis ist jedesmal anzugeben, welche Vorrichtung benutzt worden ist.

Ergänzende Prüfungen.

I. Brennpunkt.

41. Die Bestimmung des Brennpunktes ist im allgemeinen bei Schmierölen neben der Flammpunktsbestimmung entbehrlich. Jedoch empfiehlt es sich, in besonderen Fällen, z. B. bei auffallend niedrigem Flammpunkt und bei Fragen der Feuergefährlichkeit, auch den Brennpunkt zu bestimmen.

[1]) Künkler, Die Maschinenschmierung, die Schmiermittel und ihre Untersuchung, Mannheim 1893, Selbstverlag.

Herkunft und Bezeichnung	Spez. Gew. bei 15° C.	Verhalten in der Kälte Celsiusgrade	Farbe im durchfallenden Lichte	Farbe im auffallenden Lichte	Flammpunkt im offenen Tiegel	Zündpunkt im offenen Tiegel	Zähflüssigkeit Wasser v. 20° C. = 1 bei 50° C.	Zähflüssigkeit Wasser v. 20° C. = 1 bei 150° C.
Deutschland					Grade Celsius			
a) Hannover								
Dunkles Maschinenöl	0·928	— 9° erstarrt	schwarzbraun	grünlich	155	193	15·48	—
Dunkles Maschinenöl	0·918	— 10° flüssig	schwarzbraun	grünlich	164	193	8·65	—
Dunkles Maschinenöl	0·912	— 10° flüssig	schwarzbraun	grünlich	162	193	3·84	—
b) Elsaß								
Dunkles Maschinenöl	0·924	— 2° erstarrt	bräunlichgrün	grünlich	152	195	4·35	—
Spindelöl	0·885	0° erstarrt	hellgelb	bläulichgrün	110	145	1·61	—
c) Sachsen								
Spindelöl (Mischöl) .	0·900	—7° erstarrt	hellgelb	grünlich	126	148	1·30	—
Mischöl	0·882	—5° erstarrt	rotgelb	bläulichgrün	98	112	1·09	—
Galizien								
Spindelöl . . .	0·904	—4° erstarrt	gelb	grünlich	148	183	3.4	—
Helles Maschinenöl .	0·014	—2° erstarrt	rötlichgelb	grünlich	165	205	4·8	—
Helles Zylinderöl. .	0·932	0° erstarrt	dunkelrot	bläulichschwarz	182	230	7·2	—
Rußland								
Spindelöl. . . .	0·885	— 10° flüssig	hellgelb	grünlichblau	150	170	2·00	—
Spindelöl	0·895	— 10° flüssig	hellgelb	grünlichblau	163	190	3·40	—
Helles Maschinenöl .	0·909	— 10° flüssig	gelb	grünlichblau	197	234	6·60	—
Helles Zylinderöl .	0·916	— 10° flüssig	rotgelb	grünlichblau	215	265	—	1·42
Dunkles Zylinderöl .	0·920	— 8° erstarrt	schwarzbraun	grünlich	210	235	—	1·53
Dunkles Maschinenöl	0·910	— 10° flüssig	schwarzbraun	grünlich	150	186	6·90	—
Dunkles Maschinenöl	0·916	— 10° flüssig	schwarzbraun	grünlich	180	220	1·60	—
Amerika								
Spindelöl	0·885	—2° erstarrt	hellgelb	bläulichgrün	174	202	1·80	—
Helles Maschinenöl .	0·905	—1° erstarrt	hellgelb	bläulichgrün	185	212	2·55	—
Helles Zylinderöl. .	0·892	+6° erstarrt	hellbraun	grünlich	282	311	—	1·68
Helles Zylinderöl. .	0·886	+5° erstarrt	rötlichgelb	grünlich	283	330	—	1·78
Dunkles Zylinderöl .	0·898	+ 5° erstarrt	schwarzbraun	grünlich	280	315	—	1·76
Dunkles Zylinderöl .	0·906	+3° erstarrt	braun	grünlich	285	344	—	2·01
Dunkles Maschinenöl	0·884	— 3° erstarrt	schwarzbraun	grünlich	188	222	5·10	—

42. Die Bestimmung erfolgt in offenen, 4 cm weiten und 4 cm hohen Porzellantiegeln auf flacher Sandbadschale. Die Tiegel sind zur Hälfte in Sand einzubetten. Das Erhitzen soll stetig erfolgen und die Temperatursteigerung soll etwa 4° in der Minute, im äußersten Falle 6° in der Minute betragen.

Die Wiener Vorschriften a) besagen:

6. Flammpunkt.

Die Bestimmung erfolgt in einem offenen Porzellantiegel von ca. 65 mm Weite und 40 mm Höhe, wie beispielsweise in einem Berliner Porzellantiegel No. 3. Der Tiegel wird in ein flaches Sandbad (Eisenblechschale) von ca. 150 mm Durchmesser derart eingesenkt, daß der Sand bis zur Hälfte des Tiegels reicht. Das zu prüfende Öl wird in den Tiegel bis zur Höhe von 1 cm unter dem oberen Tiegelrande eingefüllt und ein Thermometer derart eingehängt, daß sich die Kugel in der Mitte des Tiegels befindet und beiläufig bis zur halben Höhe der Ölfüllung in die letztere eintaucht. Als Zündflamme dient am besten eine ca. 3 mm lange Lötrohrflamme, in Ermangelung dieser, irgend ein Dochtlampenflämmchen gleicher Größe. Die Prüfung erfolgt durch zeitweise, kurze Näherung dieses Flämmchens an die Flüssigkeitsoberfläche bis nahezu zur Berührung. Die Prüfung wird stets begonnen, wenn das Öl eine Temperatur angenommen hat, welche höchstens 20° C. unter der vorgeschriebenen Temperatur beträgt, und ist von 2 zu 2° zu wiederholen, bis die charakteristische Entflammungserscheinung eintritt. Bei dem Versuche ist Zugluft entschieden zu vermeiden und empfiehlt sich unter Umständen eine Zug-Schutzvorrichtung. Das Erwärmen des Öles muß allmählich vorgenommen werden und empfiehlt sich, nicht mehr als 6° per Minute in der Temperatur vorzuschreiten. Kontrollbestimmungen müssen stets mit einer frischen Probe gemacht werden.

Von der Bestimmung des Zündpunktes (Brennpunktes) ist im allgemeinen abzusehen. Nur wenn der Zündpunkt besonders hoch über dem Flammpunkte liegt, ist seine Bestimmung analog derjenigen des Flammpunktes vorzunehmen.

Für sehr genaue Bestimmungen des Flammpunktes empfiehlt sich der Pensky-Martenssche Apparat.

Die Wiener Vorschriften b) besagen:

Ad 6. Flammpunkt.

Erfordernisse:

1 Porzellantiegel, 65 mm Durchmesser und 40 mm Höhe, z. B. ein Berliner Tiegel No. 3.

1 Sandbad (flache Eisenblechschale), 150 mm Durchmesser, ca. 30 mm tief mit Sand gefüllt.

1 Dreifuß hierzu.

1 Lötrohr mit Gummischlauch an einer Gasleitung oder in Ermanglung einer solchen ein Röhrchen aus Messing oder Glas mit Baumwolldocht, derart eingerichtet, daß sich an dem Ende des Röhrchens, durch Tränken des Dochtes mit Spiritus eine ca. 3 mm lange Flamme erzielen läßt. (Statt Spiritus kann auch Benzin oder Petroleum verwendet werden.)

1 Thermometer, womöglich geaicht, bis 360° C. anzeigend.

1 Stativ mit einer Klemme zum Halten des Thermometers im Tiegel.

1 Deckel zum Porzellantiegel mit übergreifenden Rändern und ringförmigem Ansatz zum Halten mit der Zange.

1 Tiegelzange aus Eisen, vernickelt.

Ausführung:

Dieselbe ist in den Vorschriften eingehend beschrieben. Der Tiegel wird so langsam erwärmt, daß das Thermometer höchstens um 6° C. in der Minute steigt, und wird spätestens 20° C. unter der vorgeschriebenen Entflammungstemperatur mit dem Proben begonnen, d. h. es wird das Lötrohr, oder in Ermanglung dessen das Dochtrohr mit der 3 mm langen Zündflamme langsam und ruhig bis zur Oberfläche des Öles geführt und ebenso wieder zurückbewegt. Diese Bewegung wird alle zwei Grade wiederholt, bis sich die Flammerscheinung zeigt, d. h. bis beim Nähern der Zündflamme die auf der Öloberfläche schwebenden Dämpfe sichtbar über die ganze Oberfläche hin entflammen und die Flamme gleich wieder verlöscht.

Jene Temperatur, welche das Öl unmittelbar vor dem Auftreten der ersten Flammerscheinung auf der Oberfläche gehabt hat, ist der Flammpunkt.

Erhitzt man weiter, nachdem die erste Flammerscheinung aufgetreten war, so tritt natürlich bei jedem weiteren Nähern der Zündflamme die Flammerscheinung neuerdings, und zwar stets stärker auf.

Schließlich wird aber eine Temperatur erreicht, bei welcher die Flamme nicht mehr verlöscht. Diese Temperatur ist der Zündpunkt oder Brennpunkt.

Die Bestimmung des Zündpunktes ist im allgemeinen praktisch überflüssig. Nur in Ausnahmsfällen hat die Bestimmung zu erfolgen. Sowie das Öl brennend wurde, ist das Thermometer zu entfernen und der Tiegel mit dem Deckel rasch zu bedecken.

Die Bestimmung des Flammpunktes ist mit einer frischen, noch unbenutzten Ölprobe jedenfalls zu wiederholen, bis eine genügende Übereinstimmung der Kontrollproben erfolgt.

Eine Fehlerquelle dieser beschriebenen Methode ist die Zugluft, weshalb man für ruhige Luft vorsorgen soll. Gegebenenfalls bedient man sich einer Zugschutzvorrichtung, wie eine solche von Kißling in der „Chemiker-Zeitung" 1899, 23 beschrieben wurde und von Jul. Schober in Berlin ausgeführt wird.

Sollte es sich herausstellen, daß die Flammtemperatur des Öles eine so hohe ist, daß es nicht mehr möglich ist, auf die beschriebene Weise die Temperatur zu erreichen, so gibt man einen größeren oder zwei Heizbrenner unter das Sandbad, und wenn dies auch nicht ausreicht, entfernt man das Sandl bad überhaupt, stellt den Tiegel in ein Chamottedreieck und erhitzt mit direkter Flamme weiter. Es ist aber dann die Verwendung einer emaillierten Gußschale wegen der Feuersgefahr beim Springen des Porzellantiegels zu empfehlen.

Ad 6. Flammpunkt.

Für sehr genaue Bestimmung in besonderen Fällen empfiehlt sich die Flammpunktermittlung im Apparate von Pensky-Martens, welche im allgemeinen etwas niedrigere Zahlen ergibt, als die Bestimmung im offenen Tiegel, und welche auch gestattet, sehr kleine Mengen im Öle enthaltener, leicht flammbarer Bestandteile zu erkennen.

Erfordernisse:

1 Flammpunktprüfer nach Pensky-Martens.

Ausführung:

Das zu prüfende Öl wird bis zur Marke im inneren Gefäße aufgefüllt, der Deckel geschlossen und nun erhitzt. Vorher wird das Zündflämmchen erbsengroß angezündet. Dasselbe wird entweder mit Gas oder mit einem mit Rüböl getränkten Dochte gespeist. Wenn das Thermometer 100° C erreicht hat, wird der Handrührer zu bewegen begonnen. Von 120° C. an wird unter fortgesetztem Rühren durch Drehen des Griffes zunächst von 2 zu 2° und später, wenn die Entflammungstemperatur bald erreicht ist, von Grad zu Grad mit dem Zündflämmchen geprobt.

Das Erhitzen soll so vorgenommen werden, daß bis zu 120° C. der Temperaturaufstieg pro Minute 6°—10° C., darüber hinaus nur mehr 4°—6° C. beträgt. Fortgesetztes Rühren ist sehr wichtig. Die Differenzen zwischen zwei Kontrollmessungen dürfen 3° C. nicht übersteigen. Die Thermometer müssen geaicht sein.

Da der Apparat sehr empfindlich ist, so kann es vorkommen, daß bei niederer Temperatur eine Flammerscheinung auftritt, welche sich bei gesteigerter Temperatur zunächst nicht wiederholt. Dies tritt ein, wenn das Öl sehr kleine Mengen leicht entflammbarer Anteile enthält.

Mitunter tritt ein Verlöschen des Zündflämmchens ein.

Wasserhaltige Öle sind mit Chlorcalcium wie unter 4 zu entwässern.

ad 4. Die Kälteunbeständigkeit.

Die fetten Öle sind zumeist in der Kälte leicht stockend.

Die Mineralöle enthalten häufig einen beträchtlichen Gehalt an festen Kohlenwasserstoffen (Paraffinen), welcher in der Kälte Auskristallisationen bewirkt. Überdies verdicken sie sich durchgehends bedeutend, was man an entsprechenden Viskosimetern nach Künkler messen kann, oder an der Beweglichkeit in engen Röhren bei gleichem, einseitigem Überdruck (U-Rohrmethode). Die letztere Prüfungsweise ist u. a. bei den königlich preußischen Staatsbahnen vorgeschrieben, und zwar soll Winteröl bei —15° C. und Sommeröl bei —5° C. noch fließend sein, d. h. es soll, einem gleichbleibenden Druck von 50 mm Wassersäule ausgesetzt, in einem Glasröhrchen von 6 mm innerer Weite noch mindestens 10 mm in einer Minute steigen. Zur Prüfung dient der in Fig. 56 abgebildete Apparat,[1]) dessen Anwendung folgende ist:

In das Glas *a* ist ein durch ein Gewicht beschwerter Glastrichter *b* umgestülpt, welcher mittels Gummischlauch und dem ⊢ Zwischenstück mit dem Manometerrohr *c* in Verbindung steht. Letzteres wird durch den Arm eines Ständers *g* gehalten. Beim Eingießen von Wasser in das Glas *a* und in das Rohr *c* wird die

[1]) Der Apparat ist zu beziehen von G. A. Schultze, Berlin, Köpenickerstraße 128.

Pressung der in dem Trichter eingeschlossenen Luft sich in dem Unterschiede der beiden Niveaus in dem Rohre *c* zeigen. Die Pressung läßt sich, bevor der Schlauch *d* auf das Ölprobierglas gesteckt wird, mittels der Schlauchkammer *f* genau auf 50 mm regulieren und darnach durch Absperrung dauernd halten. In den Schlauch *d* ist mittels ⊥ Stück ein Luftauslaßschlauch mit der Klemme *e* eingeschaltet, um beim Aufsetzen des Schlauches auf das Probierglas eine vorzeitige Luftpressung auf das Öl zu verhüten. Die Abkühlung des Öles geschieht in U-förmigen, mit cm-Teilung versehenen, 6 mm weiten Röhrchen, in dem mit einer bei — 15° C., bezw. — 5° C. gefrierenden Salzlösung gefüllten

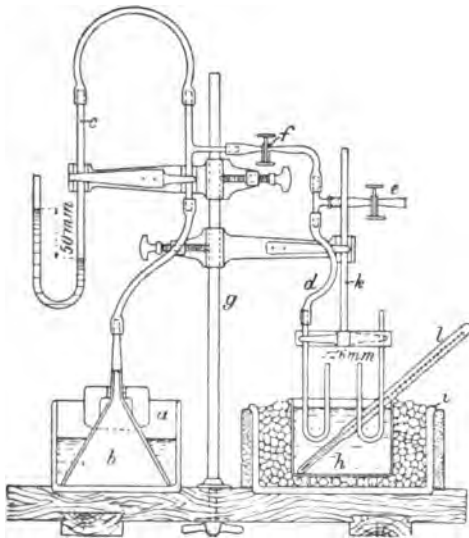


Fig. 56.

Gefäß *h*, welches in dem mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gefüllten, größeren, irdenen Topfe *i* steht.

Um mehrere Proben zu gleicher Zeit ausführen zu können, sind vier Ölprobiergläschen in dem beweglichen Stativ *k* aufgehängt, in dessen Arme mit Klemmen sie leicht eingesetzt und wieder entfernt werden können. Das Thermometer *l* in der Salzlösung zeigt die Temperatur der Lösung, beziehungsweise des Öles an.

Die mit Öl ca. 30 cm hoch gefüllten Probiergläschen sollen, sobald die Salzlösung ihren Gefrierpunkt erreicht hat, so weit in dieselbe gesenkt werden, daß das Öl 10 mm unter dem Niveau der Lösung steht. In dieser müssen die Röhrchen mindestens eine Stunde ohne Erschütterung stehen.

Nach einer Stunde wird der Schlauch *d* des fertig gemachten Druckapparates bei offener Klemme *e* auf ein Probierglas geschoben, dasselbe so weit aus der Lösung gezogen, daß man das Niveau sehen kann und nach dem Schließen der Klemme *e* die Klemme *k* geöffnet. Hiernach beobachtet man, ob unter dem eintretenden Druck das Öl in einer Minute um 10 mm im Schenkel steigt. Nach Schließen der Klemme *f* und Öffnen der Klemme *e* wird der Schlauch *d* abgelöst, und kann die Prüfung der übrigen Öle erfolgen.

Die Kältemischung (bestehend aus 1 T. Kochsalz und 2 T. zerkleinertem Eis) gibt Temperaturen von weniger als —15° C. Zur Erzeugung der konstanten Temperatur von —5° C. dient eine Lösung von 13 T. Kaliumnitrat und 3·3 T. Kochsalz auf 100 T. Wasser, und für die Temperatur von —15° C. wird eine Lösung von 25 T. Chlorammonium in 100 T. Wasser benutzt.

Man unterscheidet in der Praxis zweierlei Prüfungen. Entweder man ermittelt jene Temperatur, bei welcher das Öl zu stocken beginnt (Stockpunkt), oder man untersucht das Verhalten eines Öles bei einem bestimmten Kältegrade (Kältebeständigkeit). Das Nähere geht aus den einheitlichen Prüfungsvorschlägen hervor.

Die deutschen Grundsätze besagen:

V. Verhalten flüssiger Schmieröle in der Kälte.

16. Die Ermittlung des Kältepunktes ist im Rahmen der in dieser Hinsicht von den Verbrauchern gestellten Anforderungen durchzuführen.

17. An den bestehenden Vorrichtungen zur sogenannten Kältepunktsbestimmung sind z. Z. keine Änderungen vorgeschlagen.

18. Bei der zahlenmäßigen Vergleichung des Fließvermögens durch das U-Rohr-Verfahren sind also 6 mm Rohrweite, 50 mm Wasserdruck, 1 Minute lange Druckeinwirkung, sowie 10 mm Mindestaufstieg beizubehalten.

19. Vorbehandlung der Proben: Zur Berücksichtigung der durch Temperatureinflüsse bedingten Änderungen des Kältepunktes sind die Proben (je zwei Einzelversuche) nicht nur im Einlieferungszustand, sondern auch nach 10 Minuten langem Erhitzen auf etwa 50° C. zu prüfen. Bei dem im erhitzten Zustand geprüften Öl ist die Prüfung zu wiederholen, wenn das Öl bei der ersten Prüfung genügt hat.

20. Nach jeder Vorbehandlung soll das im U-Rohr befindliche Öl eine halbe Stunde lang in Wasser von 20° C. verbleiben, ehe es der neuen Prüfung unterzogen wird.

21. Alle Vorbereitungen erfolgen im U-Rohr.

22. Mechanisch verunreinigte oder wasserhaltige Öle sind wie unter IV. e) und f) vorgeschrieben zu reinigen.

23. Die erwähnten Vorbehandlungen sind tunlichst auch bei den ein-

fachen Kälteprüfungen im Reagensglas oder bei der Auslaufprobe aus 5 mm weitem und 30 mm langem Rohr vorzunehmen.

24. Die Prüfung der Weite der U-Röhren auf gleichmäßige Weite durch amtliche Versuchsanstalten, z. B. die Charlottenburger Königl. mechanisch-technische oder die Großherzoglich Badische Chemisch-technische Versuchsanstalt, ist erwünscht.

Die Wiener Vorschriften a) besagen:

5. Verhalten in der Kälte.

Für Öle, welche der Winterkälte im Gebrauche ausgesetzt sind, erfolgt die Prüfung wie nachstehend:

Das Öl wird in ein 20 mm weites, dünnwandiges Reagensglas 30 mm hoch eingefüllt, ein Thermometer mit zylindrischem Quecksilberkörper hineingesenkt und langsam in einer Kältemischung abgekühlt.

Jene Temperatur, bei welcher sich das Öl bei einer Neigung des Reagensglases nicht mehr bewegt, wird als Stockpunkt festgestellt.

Zur Feststellung der Kältebeständigkeit bei einer gewünschten Minimaltemperatur wird eine Salzlösung, deren Gefrierpunkt dieser Minimaltemperatur entspricht, zunächst in einem Bade von zerstoßenem und mit Kochsalz gemischtem Eis, einer Abkühlung bis zur betreffenden Temperatur unterzogen.

Erst dann wird ein 20 mm weites, 30 mm hoch mit dem Öle gefülltes Reagensglas in die Lösung eingesenkt und 1 Stunde lang der gewünschten Minimaltemperatur, bei welcher das Öl noch flüssig bleiben soll, ausgesetzt. Sodann wird die Konsistenz des erkalteten Öles wie unter 3 beobachtet und beschrieben.

Als Salzlösungen, welche ein für allemal vorbereitet und immer benutzt werden können, dienen:

Gefrierpunkt:	Die Lösung enthält in 100 Teilen Wasser:
— 3° C.	13 Teile Kalisalpeter
— 5° „	13 „ „ + 3·3 Teile Kochsalz
— 10° „	22·5 „ Chlorkalium
— 15° „	25 „ Chlorammonium

Mechanisch verunreinigte oder wasserhaltige Öle sind in einer Kontrollprobe wie unter 4 zu behandeln.

Für sehr genaue Bestimmungen empfiehlt sich die U-Rohr-Methode.

Die Wiener Vorschriften b) besagen:

Ad 5. Verhalten in der Kälte.

Ausführung:

Die einschlägigen Prüfungen sind nur dann notwendig, wenn das zu untersuchende Öl im Gebrauche tatsächlich der Winterkälte ausgesetzt wird, wenn also das Lager im Freien oder in ungeheizten Lokalitäten sich befindet.

a) Stockpunkt.

Erfordernisse:

1 Reagensglas unter 3 beschrieben.
1 Gefrierpunkt-Thermometer von ca. — 30° C. bis + 30° C.
1 Topf, zylindrisch aus emailliertem Eisenblech unter 4 beschrieben.
Kochsalz, denaturiert, nach Bedarf.
1 Tuch unter 4. beschrieben.
Eis nach Bedarf.

Ausführung:

Das Reagensglas wird 30 mm hoch mit dem Öle gefüllt und das Thermometer eingesenkt. Der Topf wird mit im Tuche zerstoßenem, grobem Eis gefüllt, welches mit beiläufig der Hälfte seines Gewichtes an denaturiertem Kochsalz (Viehsalz) gemischt wurde.

In diese Kältemischung wird das Reagensglas eingesenkt. Es empfiehlt sich, durch einen Vorversuch die ungefähre Temperatur des „Stockens" zu ermitteln.

Mit einer anderen Ölmenge wird die Probe wiederholt, wobei in der Nähe der vorermittelten Stocktemperatur das Reagensglas von Grad zu Grad vorsichtig geneigt wird.

Sobald das Öl unbeweglich geworden war, ist die erreichte Temperatur dann der „Stockpunkt", wenn das Öl aus dem umgekehrten Reagensglase selbst nach 2 Minuten nicht mehr fließt.

b) Kältebeständigkeit.

Es soll ermittelt werden, wie sich das Öl bei einer geforderten Minimaltemperatur in seiner Konsistenz verhält.

Erfordernisse:

1 Reagensglas, 40 mm Durchmesser, 18 cm hoch.
1 Topf, wie unter 4.
Eis, Kochsalz, Tuch und Hammer, wie unter 5a.
1 Thermometer, wie unter 5a.
1 Reagensglas, 20 mm Durchmesser, wie unter 5a.
Je 1 l der vier, in den Vorschriften bezeichneten Salzlösungen.

Ausführung:

Zu diesem Zwecke wird in dem emaillierten Eisentopfe die Salzeismischung wie unter 5a bereitet. In diese wird das Reagensglas von 40 mm Durchmesser eingesetzt, nachdem dasselbe mit jener Lösung gefüllt worden war, welche in den „Vorschriften" für die gewünschte Temperatur (Gefriertemperatur der Salzlösung) genannt ist. Sobald diese Lösung die in der Tabelle genannte Temperatur erreicht hat (die Lösung wird dann lange Zeit sicher auf dieser Temperatur verbleiben), senkt man das mit dem Öle 30 mm hoch gefüllte Reagensglas von 20 mm Durchmesser ein, und beläßt es eine Stunde lang darin. Nach dieser Zeit wird die Konsistenz, wie unter 3 beschrieben, ermittelt.

II. Ad 5b) Kältebeständigkeit.

Für sehr genaue Kälteuntersuchungen bezw. zur Ermittelung eines Zahlenwertes für die Beweglichkeit eines Öles bei einer beliebigen Temperatur dient die U-Rohr-Methode von Holde.[1])

Ausführung:

Die geaichten U-Rohre werden mit dem Versuchsöle genau bis zur Marke Null gefüllt. Zur eventuell notwendigen Korrektur des Flüssigkeitsspiegels, sowie zum Reinigen der Seitenwände wird dünn zusammengerolltes Fließpapier benutzt. Das Füllen der U-Rohre geschieht mittels eines kleinen Trichters, welcher mit einem Kautschukschlauch an dem einen Ende befestigt wird, während, wenn es nötig ist, der Saugtrichterschlauch mit dem andern Ende verbunden wird.

Das U-Rohr wird, wenn es gefüllt ist, in dem Stativ vertikal eingespannt und durch eine Stunde in die entsprechend gekühlte Gefrierlösung eingetaucht. Sodann wird der Drucktrichter in das Wassergefäß getaucht, wobei der Quetschhahn zur Leitung des Druckes zu den U-Rohren geschlossen bleibt, und am Manometer der Druck abgelesen. Derselbe soll genau 55 mm Wassersäule betragen. Ist er zu groß, so wird der Luftquetschhahn vorsichtig geöffnet, ist er zu klein, so wird Wasser in das Trichtergefäß in entsprechender Menge zugegossen.

Wenn der Druck im Trichter auf 50 mm eingestellt ist und das Öl im U-Rohre durch eine Stunde gekühlt war, wird durch Öffnen des Quetschhahnes der Druck in das U-Rohr geleitet und gleichzeitig der Stand der Uhr notiert. Man läßt nun den Druck genau eine Minute lang wirken und öffnet dann den Verbindungsquetschhahn mit der Luft, nimmt die Rohre aus dem Kältebade und liest genau den Aufstieg des Öles in Millimetern ab. Es ist zweckmäßig, eine nach 3 erwärmte und wieder erkaltete Probe zur Kontrolle zu untersuchen, da die Öle oft beim Erwärmen Veränderungen erleiden. Mechanisch verunreinigte und wasserhaltige Öle werden wie unter 4 vorbehandelt.

---

ad 5. Die Veränderlichkeit der Beschaffenheit überhaupt.

Darunter ist die Veränderlichkeit der Schmieröle verstanden, welche durch die Einflüsse der Luft und der Lagermetalle, sowie durch innere Umlagerungen der Schmieröle, bei normaler Behandlung und bei gewöhnlichen Betriebstemperaturen zur Wahrnehmung gelangt. Der Einfluß der Luft äußert sich in Oxydationen, welche zu Verdickungen des Schmieröles Veranlassung geben und daher eine Erhöhung des Reibungsverlustes bewirken. Es ist klar, daß der Einfluß der Luft sich erhöht durch die Vergrößerung der Öloberfläche (durch das Ausbreiten), durch die Temperatur und durch die Oxydierbarkeit des Öles an und

[1]) Erfordernis: Ein Apparat zur Bestimmung des Fließvermögens der Öle in der Kälte im 6 mm weiten, kalibrierten U-Rohre nach Dr. Holde.

für sich. Im allgemeinen sind raffinierte Mineralöle aus Erdölen etc. als reine Kohlenwasserstoffe unempfindlich gegen den Luftsauerstoff, fette Öle werden ranzig, dicken aber wenig ein, mit Ausnahme der trocknenden Öle, welche als Schmieröle absolut unverwendbar sind. Nicht oder schlecht raffinierte Mineralöle enthalten zumeist ungesättigte Verbindungen, welche an der Luft durch Oxydationen oder Umlagerungen (Polymerisationen etc.) verändert werden, wobei das Schmieröl sich verdickt. Da ähnliche Eigenschaften an Terpenen, Weichharzen und Harzteeren (Harzölen) längst bekannt waren, bürgerte sich der Ausdruck verharzen für diese Verdickungen ein. Den Träger der Erscheinung nannte man darum folgerichtig den Harzgehalt des Schmieröles. Man muß aber wohl unterscheiden zwischen diesem Harzgehalt und dem Gehalt an wirklichen Harzen und Harzölen.

Der erstere soll ein Minimum sein, besonders bei raffinierten Ölen, bei welchen diese Stoffe von der Schwefelsäure aufgenommen worden sein sollen. Harz und Harzöle sind in Schmierölen als Verfälschungen zu behandeln, zum Zwecke der Viskositätserhöhung. Auch Harzseifen sind undeklariert gleich zu behandeln. Zur Messung der Veränderlichkeit können folgende Methoden dienen:

a) Luftempfindlichkeit. Dieselbe wird in der Praxis auf verschiedene Weise bestimmt. Zunächst durch die Beobachtung des Eindickens. O. Runge[1]) verlangt, daß ein Schmieröl durch 8 Tage einer Temperatur von ca. 45° C. ausgesetzt weder dick wird, noch harzt. Zu diesem Zwecke setzt er das Öl in kleinen Porzellanschalen (Tuschschalen) zur Probe aus und bemerkt, daß schlechte Öle nach 8 Tagen untrüglich dick oder klebrig werden. Bei Rübölen und Olivenölen benutzt er den Burstynschen Ölsäuremesser zur quantitativen Harzgehaltsbestimmung, welche durch Ermittlung der Dichte des Waschalkohols erfolgt. Nach Nasmith und Albrecht prüft man in der Weise, daß man gleiche Quantitäten der Öle zu gleicher Zeit in schwach geneigte Rinnen tropfen läßt und beobachtet, welches Öl am längsten seine Bewegung nach abwärts fortsetzt. Die schlechten Öle bleiben nach einigen Tagen zurück, werden dickflüssig oder gerinnen.

O. Bach[2]) prüft die Schmieröle nach einer von Fox[3]) zuerst angewendeten Methode direkt auf ihr Verhalten gegen Sauerstoff

---

[1]) Technische Blätter, XXIV. Jahrg., 1. u. 2. Heft, Prag 1892.
[2]) Chem.-Ztg. 1889. 905.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 434.

und ermittelt dadurch, in welchem Grade ein Öl verharzt oder säuert. Eine abgemessene oder gewogene Ölmenge (3—5 ccm) wird in mit Sauerstoff gefüllten und dann zugeschmolzenen Röhren von 100—125 ccm Inhalt durch 10 Stunden auf 110° C. erhitzt. Die Menge des verschluckten Sauerstoffs wird durch Aufbrechen der Röhrenspitze unter einem gemessenen Wasservolumen und Zurückmessen des Wassers bestimmt. Ein glühender Span muß sich hierauf im Rohr noch entzünden. Bei Gegenwart fetter Öle reagiert das Wasser stark sauer.

Nach Bach absorbierte je 1 g:

Valveöl	0·10 ccm	90 Th. Oleonaphta mit 10 Th. Lebertran	8·60 ccm
Valvolinöl	0·45 „	Tovotes Schmierfett	21·8 „
Raff. Zylinderöl	0·34 „	Harzöl	181·0 „
Mineralöl (Baku)	0·74 „	Olivenöl	144 „
Lubricating oil 0·877	0·70 „	Rüböl	166 „
„ „ 0·865	4·80 „	Cottonöl	111 „
90 Th. Lubricating oil mit 10 Th. Lebertran	9·40 „		

Für die Trockenfähigkeit der fetten Öle sind jedoch jedenfalls die Jodzahl und die Ergebnisse der Proben nach Maumené, Livache und Wiederhold (siehe Abschnitt X) maßgebender.

b) Harzgehalt. Die Raffination von Mineralschmierölen ist sehr häufig keine vollständige, indem Schmierfähigkeit und Viskosität bei gänzlicher Entfernung der Asphalt- und Schleimstoffe meist bedeutend abnehmen. Andererseits verharzen mangelhaft gereinigte Öle leichter. Um einen vergleichsweisen Anhaltspunkt über die Quantität dieser Stoffe, sowie über diejenige von Brandharzen zu bekommen, kann man den „Harzgehalt“ in folgender Weise bestimmen.

Nach Holde[1]) lassen sich die Harze, beziehungsweise harzartigen Körper unzersetzt auf folgende Arten aus reinen Mineralschmierölen abscheiden.

a) Durch Petroleumbenzin von niedrigem Siedepunkte, in welchem die in dunklen Ölen sich findenden, hochschmelzenden Asphaltharze unlöslich sind.

b) Durch Ätheralkohol, welcher durch Vermischen von 3 Raumteilen Alkohol und 4 Teilen Äther hergestellt ist. Dunkle, in 6 mm dicker Schichte völlig undurchsichtige Mineralöle werden mit Ätheralkohol durchgeschüttelt und geben sofort oder nach ganz kurzer Zeit, im Gegensatze zu den in Ätheralkohol lös-

[1]) Mitt. d. kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1895. 174.

lichen, hellen Ölen, braune Harze in Form eines sich an die Wandungen anlegenden Niederschlages, welcher aus einem Gemische von in Benzin unlöslichen Asphaltstoffen und leichter schmelzbaren Pechen besteht, wovon letztere die Hauptmenge bilden. In einem großen Überschusse von Alkoholäther sind diese Körper etwas löslich. Durch Ätheralkohol von Pech- und Asphaltstoffen befreite Rohöle sind in 5 mm dicker Schichte völlig durchsichtig, im durchfallenden Lichte braunrot, im auffallenden Lichte grün. Die Asphalte und Peche sind indifferente Körper und unterscheiden sich dadurch von den eigentlichen Harzen. Sie sind nach Holde sauerstoffhaltig und besitzen auch einen sehr geringen Stickstoffgehalt.

c) Durch 70 %igen Alkohol, in welchem saure und auch neutrale Harze löslich sind.

Sehr häufig wird der sogenannte Harzgehalt durch eine Art Raffinationsprobe mit starker Schwefelsäure bestimmt, wobei man entweder die Erwärmung oder die Volumsvermehrung der Schwefelsäure oder die Färbung der Schwefelsäure mißt. Es ist gleich zu bemerken, daß diesen Proben niemals eine ausschlaggebende Bedeutung zugemessen werden soll, da sie nur sehr problematischen Wert besitzen. Der Ölverband der österreichischen Baumwollspinner hat z. B. folgende Bestimmungen angenommen:

Der Gehalt an sogenanntem Harz darf 12 Volumprozente nicht übersteigen.

Der Harzgehalt wird in folgender Weise bestimmt:

In einen graduierten, bis 50 ccm geteilten Zylinder bringt man 10 ccm englische Schwefelsäure, sodann 20 ccm Petroleumbenzin und 20 ccm der Probe, schüttelt gut durch, läßt absitzen und liest die Volumzunahme der Schwefelsäureschichte ab. Dieselbe darf nicht mehr als 2·4 ccm betragen.

Von vegetabilischen Ölen sind zur Verwendung in den Sälen mit Arbeitsmaschinen zuzulassen:

Olivenöl (Baumöl), Ricinusöl, Rüböle und Erdnußöl.

Ausgeschlossen sind alle anderen, nicht genannten Öle, namentlich aber trocknende Öle, Cottonöl und Maisöl. Ebensowenig darf eines der oben genannten Öle mit einem trocknenden Öle oder mit Cottonöl, Maisöl oder auch mit Harzölen oder Tranen gemischt sein.

Wild[1]) gibt für eine Reihe von Ölen folgende, nach diesem Verfahren ermittelte Volumzunahmen:

[1]) Nach einer privaten Mitteilung.

Österreichisches	Spindelöl	2·0 %
"		2·0 "
"		2·5 "
"		3·0 "
Russisches		3·0 "
Amerikanisches		3·0 "
"		3·5 "
Österreichisches	Transmissionsöl	3·5 "
Russisches		4·0 "
"		4·0 "
Österreichisches	Zylinderöl	8·0 "
Russisches		9·0 "
"		6·0 "
Amerikanisches		6·0 "
"		7·0 "

Nach Aisinmann[1]) ist die Bestimmung des Harzgehaltes mit konzentrierter Schwefelsäure insoferne irreführend, als dadurch auch ein Teil der Kohlenwasserstoffe mitbestimmt wird, welche in Schwefelsäure löslich sind. Es sind die Resultate sohin nicht als die absoluten „Harzgehalte" anzusehen, sondern nur als Vergleichswerte zu betrachten.

Schädler[2]) und auch Martens schütteln gleiche Raumteile Öl und Schwefelsäure von 1·53 spez. Gew. kräftig durch, die Schwefelsäure soll sich farblos oder schwach gelb gefärbt absetzen; es darf weder Bräunung des Öles eintreten, noch dürfen sich schwarze Flocken zeigen. Bleibt die Säure farblos oder schwach gefärbt, so wird der Versuch wiederholt und das die Probe enthaltende Glas im Wasserbade auf 100° C. erwärmt, wobei ebenfalls keine Bräunung eintreten darf.

Nach Großmann[3]) ist diese Probe nur für einzelne Fälle anwendbar, so z. B. zur Prüfung des Petroleums, ferner der hellen, durchsichtigen Mineralschmieröle, bei welchen aus dem Braunwerden der Schwefelsäure auf eine mehr oder minder gute Raffination geschlossen werden kann. Für dunkle, unraffinierte Mineralöle, welche sich nach demselben Autor mitunter als vorzügliche Schmieröle bewährt haben, ist diese Methode nicht anwendbar, da bei derselben in den meisten Fällen ein Braun- oder Schwarzwerden der Schwefelsäure beobachtet wird.

---

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 1894. 294. 68.

[2]) Technologie der Fette und Öle S. 1025.

[3]) Großmann, Die Schmiermittel, Wiesbaden 1894, C. W. Kreidels Verlag, pag. 114.

c) Harzölgehalt. Zum qualitativen Nachweis dienen die Proben auf S. 263 ff. Quantitativ bestimmt Storch[1]) den Harzölgehalt folgendermaßen:

10—15 g der Probe, welche keine fetten Öle enthält, werden mit dem fünffachen Gewicht 96 %igen Alkohols in einem Kölbchen auf dem Wasserbade unter Umschütteln ganz gelinde erwärmt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann wird der Alkohol in ein tariertes, etwa 7 cm hohes Erlenmeyer-Kölbchen gebracht, das im ersten Kölbchen zurückgebliebene Öl mit einigen Kubikcentimetern 90 %igen Alkohols umgeschwenkt (nicht geschüttelt), diese in das zweite Kölbchen gebracht und auf schwach siedendem Wasserbade erwärmt, wobei man das Kölbchen mit einem abgesprengten Becherglase umgibt. Man erwärmt, bis der Rückstand *A* blasenfrei ist, wägt nach dem Erkalten, übergießt den Rückstand mit dem zehnfachen Gewicht Alkohol und verfährt mit der Lösung wie das erste Mal. Der neue Rückstand *B* enthält nur noch wenig Mineralöl, doch wird bei der Berechnung auch dieser Gehalt berücksichtigt. Storch ermittelt die Löslichkeit des Mineralöles in folgender Weise:

Es seien erst 11·2 g der Probe mit 50 g, der Rückstand *A* mit 15·5 g Alkohol behandelt worden. *A* wäge 1·51 g, *B* 1·15 g, folglich haben 50—15·5=34·5 g Alkohol 1·51—1·15=0·36 g, und daraus 15·5 g Alkohol 0·162 g Mineralöl gelöst. Somit sind 1·15—0·162=0·988 g oder 8·8 % Harzöl vorhanden. Der wahre Gehalt liegt zwischen dem korrigierten und dem nicht korrigierten Gewicht von *B*.

d) Wassergehalt. Auch dieser bewirkt beim Trocknen des Öles Veränderungen, welche sich in den meisten, gemessenen Konstanten: Viskosität, Flammpunkt[2]) etc., zeigt.

Die Gegenwart von Wasser verrät sich durch starkes Schäumen beim Erwärmen auf 100° C. Stark wasserhaltige Öle sind trübe, stoßen beim Erhitzen und werden nach längerem Erhitzen klar. Trübungen, welche von Paraffin, Schleimstoffen etc. herrühren, kehren nach dem Abkühlen und längerem Stehen wieder.

Bei dunklen Ölen wird das Vorhandensein von Wasser nach Holde in folgender Weise nachgewiesen: Man bringt etwa 5 ccm des zu prüfenden Öles in ein Probierglas, benetzt die Wände vollständig mit Öl und taucht das Gläschen so in ein bis zu $^3/_4$ mit hellem Öl gefülltes Becherglas, daß die Oberfläche des zu prüfenden Öles ca. 1 cm unter jener des Ölbades sich befindet.

---

[1]) Ber. d. österr. Gesellsch. z. Förderung der chem. Ind. 1887. 93.

[2]) Mitt. d. kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1889. 64.

Letzteres wird unter öfterem Umrühren nach und nach auf 140° C. erwärmt. Bei wasserhaltigen Ölen tritt schon unter 100° C. Schäumen ein, und insbesondere an der dünnen Ölschichte an den Wänden wird die Bildung einer Emulsion sichtbar, die selbst bei 150° C. noch nicht verschwunden ist. Bei wasserfreien Ölen bleibt die dünne Ölschichte ganz durchsichtig.

e) Veränderlichkeit bei der Benutzung im allgemeinen. Das Schmieröl, welches durch den Druck zwischen den Lagerrändern abtropft, kommt zunächst immer wieder aufs neue zwischen die Lagerflächen, sei es, daß das Öl in die Schmiervorrichtung zurückgebracht wird, oder bei schwimmenden Lagern von den Rändern oder den Nuten her, bei momentanen Entlastungen selbst zurückkehrt. Schließlich wird das Öl unbrauchbar. Dann kann es durch Filtration nur teilweise brauchbar gemacht werden, so daß der praktische Verbrauch zur Geltung kommt, welcher also sehr von der Veränderlichkeit des Öles abhängig ist. Die Unbrauchbarkeit des Öles tritt durch Verdickung einerseits, Vermengung und Verbindung mit dem abgeriebenen Lagermetall andererseits ein.

Die einheitlichen Methoden zur Bestimmung der Veränderlichkeit lassen noch viel zu wünschen übrig.

Die deutschen Grundsätze besagen:

b) Löslichkeit in Benzin und Benzol.

30. Die Bestimmung der Löslichkeit heller Öle in Benzin oder Benzol ist im allgemeinen entbehrlich; nur wenn Trübungen zweifelhafter Beschaffenheit vorliegen, wird eine solche Prüfung nötig.

31. Dunkle Öle sollen in Benzol völlig löslich sein.

32. Zur Ermittlung des Asphaltgehaltes dient die Bestimmung der Löslichkeit in reinem Petroleumbenzin. Das Benzin soll das spez. Gew. 0·69—0·71 bei + 15° C. und die äußersten Siedegrenzen 65°—95° C. haben. Die Auflösung soll für qualitative Versuche im Reagensglas von 15—20 mm Weite im Verhältnis von 1 Raumteil Öl zu 40 Raumteilen Benzin erfolgen. Nach 24 stündigem Stehen unter Ausschluß direkten Sonnenlichtes soll beobachtet werden, ob sich ein Niederschlag gebildet hat. Bei positivem Ausfall der qualitativen Probe wird die quantitative Bestimmung mit 5 g Öl unter sonst gleichen Bedingungen wie bei der qualitativen Probe ausgeführt.

33. In den Ölen nicht gelöste Asphaltstoffe dürfen im allgemeinen nicht zugegen sein. Die Gegenwart solcher Stoffe kann durch Bestimmung des Asphaltgehaltes im filtrierten und nicht filtrierten Öl ermittelt werden.

34. Die Festsetzung der Grenzzahlen für den Asphaltgehalt ist den Verbrauchszwecken anzupassen.

d) Nachweis von Harzöl.

37. Zur Prüfung auf Harzöl wird eine kleine Probe des Öles (5 ccm) stark mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1·62 geschüttelt. Wenn nach Trennung

der Schichten nur Gelb- bis Braunfärbung, nicht aber die dem Harzöl eigentümliche Rotfärbung der Säureschicht eintritt, ist das Öl harzölfrei. Bei eingetretener roter oder zweifelhafter, dunkler Färbung der Säure ist das Öl nach den bekannten, quantitativen Verfahren (Storchsche Extraktion mit 96 %igem Alkohol, Polarisation u. s. w.) näher auf den Gehalt an Harzöl zu prüfen. Das hohe, spezifische Gewicht des Harzöls (über 0·970 bei 15° C.) und seine große oder vollständige Löslichkeit in absolutem Alkohol lassen das Öl leicht im Mineralöl erkennen.

e) Wassergehalt.

38. Der Wassergehalt der Öle ist nur dann quantitativ zu bestimmen, wenn die qualitative Probe merklichen Wassergehalt erkennen ließ. Bei Ölen die unter 240° C. im Pensky entflammen, erfolgt die Bestimmung so, daß die Gewichtsverluste gewogener, etwa gleich großer Mengen (je 10—15 g) des ursprünglichen und des entwässerten Öles beim Erhitzen in Glasschalen auf kochendem Wasserbade bis zum Verschwinden jeglicher Schaumbildung bestimmt werden. Aus dem Unterschied der Gewichtsverluste beider Proben ist der Gehalt an Wasser im ursprünglichen Öl zu berechnen. Die Entwässerung des Öles vor dem Erhitzen geschieht durch Schütteln des schwach erhitzten Öles im Erlenmeyerkolben mit Chlorcalcium und nachheriges Filtrieren auf trockenem Filter.

Die Wiener Vorschriften a) besagen:

8. Löslichkeit (Asphaltgehalt).

Bei hellen Ölen entfällt die Prüfung. Bei dunklen Ölen erfolgt die Prüfung mit dem vierzigfachen Volumen Petroleumbenzin von 0·69—0·71 Dichte und mit Benzol. Im ersteren Lösungsmittel darf nach 24stündigem Stehen im Dunkeln kein nennenswerter Rückstand verbleiben, im letzteren keiner. Die Untersuchung erfolgt nach der Filtration durch ein trockenes Filter.

9. Harzölgehalt bei raffinierten Ölen.

5 ccm Öl werden mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure von der Dichte 1·62 stark geschüttelt. In der Ruhe darf die Säureschichte nicht rot und nicht sehr dunkel gefärbt erscheinen.

Die Wiener Vorschriften b) besagen:

ad 8. Löslichkeit (Asphaltgehalt).

Erfordernisse:

1 Trichter, 8 cm Durchmesser, aus Glas, im Winkel von 60°.
1 Filtriergestell wie unter 4.
Filtrierpapier und Schere wie unter 4.
1 Mischzylinder wie unter 7.
1 Becherglas wie unter 7.
1 Meßpipette wie unter 1.
1 Flasche, 1 l Inhalt, mit Glasstöpsel, gefüllt mit Benzol.
1 Flasche, 1 l Inhalt, mit Glasstöpsel, gefüllt mit Petroleumbenzin von der Dichte 0·69—0·71.
2 Reagensgläser, 20 mm weit, wie unter 1 und 3.

Ausführung:

Bei hellen Ölen ist eine bezügliche Prüfung überflüssig, da deren Absätze ohne weiteres beobachtet werden können.

Bei dunklen Ölen prüft man zunächst die Löslichkeit in Benzol. 1 ccm Öl aus der Meßpipette und 40 ccm Benzol aus dem Mischzylinder werden in ein Reagensglas gegossen, durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert. Es darf auf dem Filter kein Rückstand verbleiben.

Sodann prüft man auf den Asphaltgehalt mit Benzin. Es werden wie oben 1 ccm Öl und 40 ccm Benzin in ein Reagensglas gebracht, geschüttelt und 24 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird durch ein trockenes Filter filtriert und die Menge des Rückstandes beobachtet.

ad 9. Harzölgehalt.

Erfordernisse:

1 Mischzylinder mit Glasstöpsel, 10 ccm Inhalt, in $^1/_{10}$-ccm geteilt.

1 Flasche mit Glasstöpsel, 300 ccm Inhalt, mit Porzellanuntertasse, gefüllt mit reiner, farbloser Schwefelsäure von der Dichte 1·62.

1 Meßpipette wie unter 1.

Ausführung:

Diese Bestimmung ist nur bei raffinierten Ölen als Raffinationsprobe, nicht aber bei unraffinierten (dunklen) Ölen zulässig.

In den Mischzylinder werden mit Hilfe der Meßpipette 5 ccm Öl und 5 ccm der Schwefelsäure gebracht und hierauf wird stark geschüttelt. Die in der Ruhe am Boden befindliche Schwefelsäureschichte darf nicht rot und nicht dunkel gefärbt erscheinen, wenn das Ölgut raffiniert war.

---

ad 6. Die Angriffsfähigkeit für Lagermetalle.

Wiewohl neutrale Bestandteile, namentlich bei höherer Temperatur, nach verschiedenen Versuchen auch gewisse Metalle, wie z. B. Blei, anzugreifen scheinen, ist es doch gewiß, daß praktisch bedeutsame Korrosionen von Lagermetallen nur durch Säuren hervorgebracht werden. Die Wirkung der Säuren ist natürlich proportional ihrer Aktivität, demzufolge Mineralsäuren am gefährlichsten sind, ferner der Temperatur, und wird außerdem von der Natur der Lagermetalle abhängen. Unter der Wirkung ist die Korrosionsgeschwindigkeit gemeint, welche natürlich auch wesentlich von der Verteilung und Porosität der Metalle abhängt.

Dieser letztere Umstand wird auch eine Veranlassung dazu sein, daß die Säuren abgeriebene Metallteile rascher angreifen als massive. Deshalb muß man sich davor hüten, die Gegenwart von Metallsalzen im Lagerschmande als eine durch Säurewirkung

auf die Lagerfläche bedingte zu erklären. Sie dürfte zumeist eine Sekundärwirkung der Säure auf das bereits abgeriebene Metall sein, die Primärwirkung ist vielleicht ganz minimal. Versuche, bei denen die Metalloberfläche gleich klein und gleich exponiert wie im Lager ist, könnten dies entscheiden, Versuche mit zerkleinertem Metall sind unmaßgeblich. Erstere liegen nicht einwandfrei vor. Immerhin, wenn der Primärangriff auch vernachlässigt werden könnte, bleibt der Sekundärangriff dadurch sehr schädlich, daß sich die Ölschichte mit den Metallseifen wesentlich verdickt, ja mitunter klebrig wird. Dadurch wird nicht nur die Reibung eo ipso erhöht und das Öl rascher entwertet, sondern es werden auch die Lagerränder verschmiert, und während der Lagererholungspausen kann darum nicht rasch genug frisches Öl nachgesaugt werden, die Schichte bleibt durchschnittlich kleiner und es wird auch darum die Reibung größer werden. — Der Sekundärangriff an sich hätte den Vorteil der Neutralisation des Öles und der Verhinderung eines Primärangriffes, namentlich beim Öle wiederholter Benutzung.

Wie bekannt, sind Mineralöle zumeist nahezu säurefrei, sowohl von Mineralsäuren aus der Raffinerie, als von organischen. Fette Öle dagegen enthalten organische Säuren, deren Menge sich beim Ranzigwerden und durch Wasserdampf unter Druck bei höheren Temperaturen beträchtlich vermehrt. Bezüglich der Mineralschmieröle wäre über den Säuregehalt folgendes zu bemerken:

Von der Raffination zurückgebliebene Schwefelsäure wird durch Schütteln mit warmem Wasser unter Zusatz von Methylorange entdeckt. Zur besseren Trennung der Schichten kann statt des Wassers auch eine neutrale Kochsalzlösung benutzt werden. Die wäßrige Schichte darf sich nicht röten. Bei Gegenwart von freier Säure kann dieselbe mit $^1/_{10}$ n-Alkalilösung abtitriert werden.

Allen hält es in manchen Fällen für angezeigt, den Säuregehalt des Öles auch nach dem Erhitzen mit Wasser zu bestimmen. 50 g des Öles werden mit dem gleichen Volumen Wasser in einer verschlossenen Flasche in kochendem Wasser unter öfterem Umschütteln erhitzt. Nach 6—8 Stunden werden die beiden Schichten getrennt und mit Zehntelnormalalkali und Phenolphtaleïn titriert. Die saure Reaktion der wäßrigen Schichte kann von Schwefelsäure herrühren, welche sich durch Zersetzung von Schwefelsäureestern gebildet hat. Sind merkliche Mengen Schwefelsäure entstanden, so ist das Öl unbrauchbar. Bei Zylinderölen erhitzt man statt im Wasserbade im Chlorcalciumbade.

Nach Aisinmann[1]) wirkt ein Öl mit einem Säuregehalt von 0·785 % (auf SO_3 berechnet), welcher schon abnorm hoch ist, bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Eisen, Blei, Kupfer, Messing, Tombak und Neusilber ein; bei 50°—100° C. jedoch werden Eisen, Blei und Kupfer angegriffen, während Messing, Tombak und Neusilber auch bei dieser Temperatur fast unangegriffen bleiben. Solange sohin nur kaltgehende Maschinenteile in Betracht kommen, ist der übliche Säuregehalt der Mineralöle als belanglos zu bezeichnen, und können 0·1—0·3 %[2]) für solche Maschinen toleriert werden.

Über die fetten Öle ist folgendes zu bemerken:

Je mehr freie Säure die Öle enthalten, desto leichter greifen sie Metalle an. Doch hat Redwood[3]) gezeigt, daß die mehr oder weniger rasche Einwirkung auch von der Natur des Fettes und des Metalles abhängt. So wird Eisen am wenigsten durch Robbentran, am meisten von Talgöl angegriffen, Messing wird nicht durch Rüböl, wenig durch Olivenöl, am meisten durch Kottonöl, Kupfer stark durch Spermöl, am meisten durch Talgöl angegriffen. Nach Donath[4]) ist die Einwirkung der Öle auf die Metalle auch noch davon abhängig, ob die geschmierten Metallflächen mehr oder weniger mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommen, und davon, ob Wasser durch Kondensation oder Zufall in das Öl gelangt ist.

Holde[5]) hat gezeigt, daß raffiniertes Rüböl nach 6 stündiger Einwirkung bei 10 Atmosphären Druck Eisen derartig stark angreift, daß sich sehr viele dunkle Eisenverbindungen im Öle aufschlämmen. Bei dieser Behandlung des Öles mit Wasserdampf unter Druck scheiden sich auch sehr viele Fettsäuren ab, so daß dieses Öl dann eine dunkelgrüngelbe, schmalzartige Masse darstellt.

Durch die unter S. 170 beschriebene, maßanalytische Bestimmung der freien Fettsäuren sind die übrigen Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung derselben entbehrlich geworden. Trotzdem seien einige von ihnen der Vollständigkeit halber hier angeführt.

Die folgenden Reaktionen auf einen Säuregehalt der Öle sind vornehmlich für Schmiermittel empfohlen worden.

Stark säurehaltiges Öl gibt beim Schütteln mit dem gleichen

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1894. 393.
[2]) Aisinmann, Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 313.
[3]) The Ingineer 1886. 189.
[4]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 245.
[5]) Mitt. d. kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1895. Ergänzungsh. 1.

Volumen einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron eine so konsistente Emulsion, daß man das Gefäß umkehren kann, ohne daß der Inhalt ausfließt (Rümpler).[1])

Schüttelt man 1 Volumen Öl mit 4—5 Volumen 5 $^0/_0$ iger Natriumbikarbonatlösung und läßt einen Tag stehen, so ist säurefreies Öl in ziemlich klarer Schicht von der klaren Salzlösung abgeschieden. Bei säurehaltigem Öle ist die oberste Schicht der Flüssigkeit trübe und besteht hauptsächlich aus Öl, die mittlere milchig trübe, nach oben nicht scharf, nach unten locker und flockig abgegrenzt und besteht hauptsächlich aus Seife[2]) (Hager).

Merz[3]) vergleicht Maschinenschmieröle auf folgende Weise:

Auf ein blank geputztes Zinkblech läßt man von jeder Probe einen Tropfen von einem dünnen Glasstabe frei herabfallen, dann legt man die Platte $1^1/_2$ Stunden auf ein Wasserbad, läßt noch mindestens $^1/_2$ Stunde in der Kälte liegen und beobachtet sodann das Aussehen von Zink und Öl. Gutes Provenceröl mit 3·5 Burstynschen Säuregraden (siehe unten) läßt das Zink blank und bleibt selbst unverändert.

Öle von 15—20 Graden Säuregehalt bleiben an der Oberfläche glänzend, aber das Zink verliert den Glanz und ist mit einem matten, dunklen bis schwärzlichen Staub überzogen.

Öle mit 30—60 Säuregraden bedecken sich mit einer trüben, faltigen Haut und lagern auf dem Zink eine undurchsichtige, dicke, weiße, kleisterartige Schichte ab.

Nach Wiederhold[4]) übergießt man Kupferasche mit dem zu prüfenden Öl und erwärmt mäßig. Bei Gegenwart freier Fettsäuren färbt sich die Probe grün. Kupferoxyd ist zu diesem Versuche nicht so gut brauchbar wie die Kupferasche, indem das in derselben enthaltene Kupferoxydul sich in Kupfer und Kupferoxyd zerlegt, welch letzteres unter diesen Umständen leicht in Lösung geht.

Fette, welche freie Fettsäuren enthalten, lösen Rosanilin auf und färben sich rot, während neutrale Fette auch beim Erwärmen kein Rosanilin lösen. Ist nur wenig freie Fettsäure vorhanden, so schüttelt man eine Probe des Öles oder des auf dem Wasserbade geschmolzenen Fettes mit einigen Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von Rosanilin in absolutem Alkohol und er-

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 417.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 117.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 391.
[4]) ibid. 17. 392.

wärmt in einem Becherglase auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Alkohols.

Der nach S. 170 ermittelte Säuregehalt wird in den Analysenausweisen in verschiedener Weise angeführt. (Vergl. auch S. 172.)

Man gibt entweder die Säurezahl an, welche besagt, wie viel Milligramme Kalihydrat zur Absättigung der in 1 g Öl enthaltenen, freien Säure notwendig sind, oder man rechnet auf Ölsäure um und führt dann Gewichtsprozente „freier Fettsäuren“ an. Andere drücken den Säuregehalt durch die äquivalente Menge Schwefelsäureanhydrid aus.

Auch drückt man den Säuregehalt durch „Säuregrade“ aus, wobei ein Säuregrad dem Verbrauch von 1 ccm Normallauge für 100 ccm Öl entspricht (Burstyn).

Ein Säuregrad nach Köttstorfer entspricht dagegen dem Verbrauch von 1 ccm Normallauge auf 100 g Fett.

Den Begriff des Säuregrades hat ursprünglich Burstyn in die Fettanalyse eingeführt. Doch ermittelt derselbe den Säuregehalt nicht durch Titration, sondern mittels des „Ölsäuremessers“.

Der Ölsäuremesser von Burstyn besteht, wie er von Heinrich Capeller in Wien hergestellt wird, aus einem kleinen Aräometer, dessen Skala die Teilstriche 25—50 (0·825—0·850 spez. Gew.) trägt, von welchen jeder nochmals in drei Teile geteilt ist, einem hohen, schmalen Zylinder von etwa 225 ccm Inhalt mit Marken bei 100 und bei 200 ccm, und einem kleineren Zylinder von ca. 100 ccm Inhalt. Beide Zylinder sind mit Kautschukstopfen verschlossen.

Die Prüfung wird mit 88—90 grädigem Weingeist ausgeführt, in welchen das Aräometer bei mittlerer Zimmertemperatur (12° bis 22° C.) bis innerhalb der Marken 30 und 40 einsinken soll.

Man füllt den großen Zylinder genau bis zur Marke I mit dem zu prüfenden Öl und hierauf bis zur Marke II mit Weingeist, schließt mit dem Stopfen und vermischt die Flüssigkeiten. Der kleine Zylinder wird gleichzeitig mit Weingeist gefüllt und verstopft. Man läßt so lange stehen, bis der Weingeist über dem Öl klar geworden ist, und ermittelt nun das spezifische Gewicht des reinen Weingeistes in dem kleineren Zylinder und des fettsäurehaltigen in dem größeren. Aus Tabellen, welche jedem Instrumente beigegeben sind, läßt sich aus den beiden Aräometeranzeigen der Säuregehalt von Olivenöl ersehen.

Der Säuregehalt von Rüböl wird in der Weise gefunden, daß man die auf die kleinen Unterabteilungen der Skala be-

zogene Differenz der beiden Ablesungen um 2 vermindert und mit 0·65 multipliziert. Die Ablesung im reinen Weingeist sei z. B. 36·2, im Waschalkohol 40·1. Die Differenz ist somit 3 große und 2 kleine Einheiten, oder, da jede große gleich drei kleinen, 11 kleine Einheiten. Somit hat das Öl: (11 — 2) 0·65 = 5·85 Säuregrade.

Die Tabellen sind auf Grund von Titrierungen der weingeistigen Auszüge mit Phenolphtaleïn entworfen. Da aber nicht die ganze Säuremenge in den Weingeist geht, sondern ein großer Teil, und zwar bis zu 60 %, in dem Öl zurückbleibt, basiert der Ölsäuremesser auf falscher Grundlage und liefert weit niedrigere Angaben als die direkte Titration. Die gefundenen Zahlen haben höchstens einen relativen Wert, wenn es sich um die Vergleichung verschiedener Öle handelt.

Als oberste Grenze für den Säuregehalt, bei welcher die Öle als Maschinenschmiere noch zulässig sind, werden von den meisten Bahnverwaltungen 6 Säuregrade angenommen. Rüböle mit diesem und geringerem Säuregehalt sind in der Tat leicht erhältlich, doch könnte auch da die Grenze ohne großen Schaden mit 10 Säuregraden angesetzt werden. Bei Olivenölen muß jedenfalls ein höherer Säuregehalt, und zwar bis zu mindestens 12 Graden, vielleicht auch 15 Graden, toleriert werden. Damit sind natürlich durch Titration und nicht mit dem Ölsäuremesser ermittelte Säuregrade gemeint.

Die folgende Übersicht gibt die Gehalte einer Anzahl untersuchter Öle an freier Säure, berechnet auf Prozente Schwefelsäure, an:

Reine Mineralöle .	0·007—0·015
Olivenöl frisch . .	1·500
„ alt . . .	1·305
Rüböl roh . . .	0·178
„ „ . . .	0·200
„ „ . . .	0·330
„ raff. . . .	0·525
Leinöl	0·710
Cottonöl	1·070
Harzöl raff. . . .	0·210
Rindertalg . . .	1·062
„ . . .	0·255
„ . . .	0·220
„ . . .	0·150
„ . . .	0·552
„ . . .	0·180

	Knochenöl . . .	0·445
Amerik. Rinderklauenöle	Pure white Neats foot oil .	0·940
	White „ „ „ .	1·915
	Extra „ „ „ .	1·950
	Prime „ „ „ .	3·630
	No. 1 „ „ „ .	5·780
Amerik. Schmalzöle	Prime Lard oil.	0·820
	* * * „ „	1·930
	Extra „ „	2·940
	No. 1 „ „	4·000

Zum Schlusse seien die Vorschläge zur einheitlichen Prüfung des Säuregehaltes verzeichnet.

Die deutschen Grundsätze besagen:

a) Freie Säure.

28. Versuchsausführung. Die bestehenden Verfahren zur Bestimmung der freien Säure in Schmierölen sind beizubehalten. Mineralsäuren sind im wäßrigen Auszuge von etwa 100 g Öl zu bestimmen. Organische Säuren sind bei hellen Ölen in der alkoholisch-ätherischen Lösung von 10 ccm Öl, bei dunklen Ölen im absolut alkoholischen Auszug der entsprechenden Ölmenge titrimetrisch mit wäßriger oder alkoholischer $n/_{10}$-Lauge zu bestimmen.

29. Als Einheit für den Säuregehalt soll die bislang im Verkehr mit Mineralschmierölen übliche Einheit „Schwefelsäureanhydrid" beibehalten werden. Für Veröffentlichungen empfiehlt es sich, die „Säurezahl" beizufügen.

Die Wiener Vorschriften a) besagen:

7. Freie Säure.

Zur Bestimmung derselben ist das Titrieren des mit absolutem Alkohol in einem Scheidetrichter ausgeschüttelten Öles mit $^1/_{10}$-Normallauge und Phenolphtaleïn anzuwenden, und soll das Resultat in Prozenten SO_3 (Schwefelsäureanhydrid) ausgedrückt werden. Der verwendete Alkohol ist vorher auf seinen Säuregehalt zu prüfen.

Die Wiener Vorschriften b) besagen:

ad 7. Freie Säure.

Erfordernisse:

1 Mischzylinder mit Glasstöpsel, 100 ccm Inhalt, geteilt in $^2/_{10}$ ccm.
1 Vollpipette, 25 ccm Inhalt.
1 Vollpipette, 20 ccm Inhalt.
4 Bechergläser, 250 ccm Inhalt.
Hierzu 1 dünner Glasstab.
1 Quetschhahnbürette 50 ccm in $^1/_{10}$ ccm geteilt.
1 kleiner Trichter zum Füllen der Bürette.

1 Flasche, 2 l Inhalt, mit Kautschukstöpsel, gefüllt mit $^1/_{10}$-Normallauge.

1 Flasche, 200 ccm, gefüllt mit 1 $^0/_0$iger Lösung von Phenolphtaleïn in Alkohol.

1 Flasche, 2 l Inhalt, mit Glasstöpsel, gefüllt mit absolutem Alkohol.

1 Bürettenhalter.

Ausführung:

Das Probeöl wird mit der Pipette (25 ccm) angesaugt und langsam in den Mischzylinder bis zur Marke 20 ccm übertragen. Sehr dicke Öle werden vorher etwas erwärmt. Sodann füllt man 40 ccm absoluten Alkohols bis zur Marke 60 zu, schließt den Mischzylinder, schüttelt einige Minuten gut durch und überläßt der Ruhe. Der Alkohol, welcher die Säuren aufnimmt, schwimmt oben. Nach der Trennung der Schichten gießt man die alkoholische Lösung zum größeren Teile in ein Becherglas ab und nimmt mit der Pipette für 20 ccm Inhalt genau 20 ccm der alkoholischen Säurelösung in ein zweites Becherglas. Zu dieser letzteren Probe, welche der Hälfte des Gesamtsäuregehaltes, also dem Säuregehalte von 10 ccm Probeöl entspricht, gibt man circa 1 ccm der Phenolphtaleïnlösung und titrirt mit der $^1/_{10}$-Normallauge. Die Titration wird folgendermaßen eingeleitet:

Die im Stativ befindliche Bürette wird gut gereinigt, zuletzt mit destilliertem Wasser. Dann wird sie mit etwa 5 ccm $^1/_{10}$-Normallauge durchgeschüttelt, diese Lauge dann ausgegossen und nunmehr über die Nullmarke mit Hilfe des Trichters mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge angefüllt. Durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes läßt man den Überschuß genau so weit heraus, daß der untere Bogen des Flüssigkeitsspiegels die Nullmarke tangiert. Nunmehr ist die Bürette gebrauchsfertig.

Behufs Titration läßt man die Lauge tropfenweise, unter Umrühren mit dem Glasstabe, zu der alkoholischen Lösung fließen. Es wird sich eine stets beim Umrühren wieder verschwindende Rötung der Flüssigkeit zunächst zeigen, solange noch freie Säure ungesättigt ist. In dem Momente, wo alle freie Säure eben abgesättigt ist, zeigt sich die erste Spur bleibender Rot-Färbung. Die verbrauchte Anzahl ccm der Lauge wird an dem unteren Bogenrande des Flüssigkeitsspiegels abgelesen.

Nunmehr werden mit der Pipette genau 20 ccm absoluten Alkohols in ein Becherglas gemessen, 1 ccm Phenolphtaleïnlösung dazugegeben und für sich allein titriert, um den Säuregehalt des vorhandenen Alkohols, welcher mitunter nicht ganz unbedeutend ist, kennen zu lernen. Die für den reinen Alkohol verbrauchte ccm-Zahl wird von dem Hauptverbrauche in Abzug gebracht.

Die verbleibende Laugenmenge mit 10 multipliziert, gibt die zur Neutralisation der in 100 ccm Öl vorhandenen Menge freier Säuren erforderliche Anzahl ccm $^1/_{10}$ normaler Lauge an. Man berechnet nunmehr, wie viel Gramme Schwefelsäureanhydrid (SO_3) dieselbe Anzahl ccm $^1/_{10}$-normaler Lauge verbrauchen würden; nachdem bekanntermaßen je 1 ccm $^1/_{10}$-Normallauge genau 0·004 g SO_3 verbraucht, so hat man nur nötig, den Laugenverbrauch für 100 ccm Öl mit 0·004 zu multiplizieren, um die sogenannten Volum-Prozente SO_3 des Säuregehaltes zu finden.

Nachdem bei der einmaligen Ausschüttlung ein Rest von Säure der Messung entgeht, dieser Rest aber erfahrungsmäßig bekannt ist, empfiehlt es sich, zu den so gefundenen Prozenten noch eine Korrektur zu addieren. Die Größe derselben richtet sich nach der gefundenen Säuremenge, sie beträgt nach Holde:

Wenn gefunden worden war				Korrektur:
0·015	bis	0·025 %	SO_3	0·005 %
0·025	„	0·033 „	„	0·010 „
0·033	„	0·069 „	„	0·015 „
0·069	„	0·089 „	„	0·020 „
0·089	„	0·099 „	„	0·025 „
0·099	„	0·115 „	„	0·030 „
0·115	„	0·145 „	„	0·035 „

Die Additionskorrektur ersetzt die sonst erforderliche, zwei- bis dreimalige Wiederholung der Ausschüttlung mit $\pm$ 0·01 % Fehlergrenze.

Öle, welche weniger als 0·01 % SO_3 enthalten, sind als säurefrei zu bezeichnen.

Die verwendete $^1/_{10}$-Normallauge muß genau gestellt sein, und ist von Zeit zu Zeit in einem chemischen Laboratorium zu korrigieren.

---

ad 7. Spezifisches Gewicht.

Die spezifischen Gewichte der Mineralschmieröle liegen zwischen 0·890 und 0·930, die der fetten Öle sind aus dem Abschnitte über die Eigenschaften dieser zu ersehen. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes hat keinen Wert für die Beurteilung der Schmieröle in Bezug auf ihren Schmierwert. Die Bestimmungsmethoden sind oben (S. 108 ff.) beschrieben. Hier soll nur auf die Vorschläge zur einheitlichen Prüfung eingegangen werden.

Die deutschen Grundsätze besagen:

II. Spezifisches Gewicht.

2. Das spezifische Gewicht kann nur als Kennzeichen für die Klassifizierung von Mineralölen bestimmter, bekannter Herkunft sowie als Identitäts- und Vergleichsprobe dienen. Die Bestimmung dieser Eigenschaft ist beizubehalten.

3. Die Begrenzung des spezifischen Gewichtes in Rücksicht auf den Gebrauchszweck ist nicht erforderlich. Nur wenn Öle bestimmter Herkunft verlangt werden, sind zur Klassifizierung bestimmte Gewichtsgrenzen festzusetzen, die indessen nicht zu eng gezogen werden dürfen.

4. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolgt je nach Art und Menge des Materials und dem verlangten Genauigkeitsgrad nach den bekannten Verfahren (amtlich geeichte Aräometer, Pyknometer, Mohrsche Wage, Aräometer für kleine Ölmengen, Alkohol-Schwimmverfahren).

5. Als Einheitstemperatur für diese Bestimmung ist + 15° C., als Gewichtseinheit Wasser von + 4° C. festzuhalten.

Die Wiener Vorschriften a) besagen:

2. Spezifisches Gewicht.

Dasselbe wird mit amtlich geaichten Aräometern bei der Temperatur von + 15° C. bestimmt. Die Aräometer sind zeitweise im Wasser von + 4° C.

zu kontrollieren, worin sie bis zur Marke Eins einsinken müssen. Für besondere (genauere) Bestimmungen erfolgt die Messung in Pyknometern.

Die Wiener Vorschriften b) besagen:

ad 2. Spezifisches Gewicht.

Erfordernisse:

1 womöglich amtlich geaichtes Aräometer, spindelförmig, mit Anzeige von 0·8500 bis 1·000 auf drei Dezimalen, circa 30—32 cm lang.

1 Dichtenzylinder (Aräometer-Zylinder) mit Fuß- und Überlaufsgefäß an dem überragenden Zylinder, 30 cm hoch.

1 Blech- oder Glaszylinder mit Fuß, 30 cm hoch, mit 10 cm äußerem Durchmesser.

2 Glasstäbe, 5 mm dick und 35 cm lang.

Ferner das Thermometer für die Vorschrift-Ausführung I.

Ausführung:

Zunächst wird der weite Zylinder bis 10 cm unter seinem Rande (¹/₃ der Höhe) mit Wasser gefüllt, welches circa + 15° C. warm, nämlich etwas kälter ist, sobald das Öl wärmer als + 15° C.. und etwas wärmer, sobald das Öl kälter als + 15° C. ist.

Sodann wird der Dichtenzylinder so weit mit dem Probeöl gefüllt, bis der innere Zylinder eben noch nicht überfließt, und in den weiten Zylinder eingesenkt. Dann senkt man unter stetem Auf- und Abbewegen das Thermometer zur Probe ein, bis das Öl gerade + 15° C. Temperatur angenommen hat. Erforderlichenfalls muß Eis zu Hilfe genommen werden.

Nun wird der Dichtenzylinder aus dem Wasser gehoben und sofort das mit einem trockenen Tuche gut gereinigte, mit den Händen nur am obersten Rande berührte Aräometer eingesenkt, wobei man es vermeiden soll, daß jene Stellen benetzt werden, welche ober der Schwimmlage liegen, was durch vorsichtiges Einsenken leicht erreicht werden kann.

Das verdrängte Öl fließt in das Überlaufgefäß.

Jene Marke, bis zu welcher die Spindel einsinkt (am gehobenen Ölrande abgelesen), bezeichnet das spezifische Gewicht bei + 15° C.

I. Ad 2. Spezifisches Gewicht.

Erfordernisse:

1 Pyknometer mit Thermometerstöpsel, 50 ccm Inhalt.

1 analytische Wage.

1 zylindrische Glasschale zum Kühlen des Pyknometers, 7 cm im Durchmesser.

Ausführung:

Das leere Pyknometer wird in vollkommen reinem, trockenem Zustande genau (bis auf 0·2 mg) auf der analytischen Wage gewogen, sodann mit reinem Wasser bis zur Marke gefüllt und wieder gewogen. (Den Fehler, daß das Wasser nicht + 4° C. hat, kann man vernachlässigen, wenn das Wasser nicht auffallend warm ist.) Hierauf wird das Pyknometer entleert, gut getrocknet

und mit dem, wie unter 2a, auf + 15° C. abgekühlten Probeöle gefüllt, in einer zylindrischen Glasschale nachgekühlt und wieder gewogen.

Zieht man von den Gewichten

Wasser + Pyknometer
und
Probeöl + Pyknometer

stets das Gewicht des leeren Pyknometers ab, so verbleiben die Gewichte gleicher Volumen Wasser und Probeöl. Dividiert man das verbleibende Ölgewicht durch das Wassergewicht, so erhält man das spezifische Gewicht.

ad 8. Konsistenz.

Dieselbe hat nur einen Beschreibungswert und sagen über die Bestimmungen die einheitlichen Prüfungsvorschläge folgendes:

Die deutschen Grundsätze besagen:

III. Konsistenz von Zylinderölen und ähnlichen, dickflüssigen Ölen bei gewöhnlicher Temperatur.

6. Für betriebstechnische Zwecke genügt die Feststellung der Konsistenz im 15 mm weiten Reagensglas bei 30 mm Auffüllung. Eine erste Probe ist im unerhitzten Zustande, eine zweite nach 10 Minuten langem Erhitzen im kochenden Wasserbad zu prüfen. Beide Proben werden unmittelbar nach erfolgter Vorbehandlung 1 Stunde lang im Wasserbad der Beobachtungstemperatur ausgesetzt, welche den praktischen Erfordernissen anzupassen ist. Dann wird durch Umdrehen des Probeglases die Konsistenz ermittelt.

7. Für zolltechnische Zwecke (Feststellung der Tara) ist das jeweilige im Zolltarif vorgeschriebene Verfahren anzuwenden. Nach dem zur Zeit vorgeschriebenen Verfahren ist ein kalibriertes Standglas von 40 mm lichter Weite und 60 mm Höhe bis zu 30 mm mit Öl zu füllen. Ist die Oberfläche des 1 Stunde auf + 15° C. gehaltenen Öles nach 2 Minuten langem Umkehren des Glases unverändert, so ist das Öl als salbenartig, sonst als flüssig zu bezeichnen.

8. Auch bei diesen Versuchen empfiehlt es sich, eine erste Probe im ursprünglichen Zustande, eine zweite nach dem Erhitzen des Öles im kochenden Wasserbad zu prüfen.

Die Wiener Vorschriften a) besagen:

3. Konsistenz.

In ein 20 mm weites Reagensglas wird das Öl 30 mm hoch eingefüllt, und sodann durch eine Stunde im Wasserbad auf + 15° C. erhalten. Bei dem darauffolgenden Umkehren des Reagensglases erscheint das Öl entweder als „dünnflüssig“ oder als „zähflüssig“ oder, wenn es nach 2 Minuten noch nicht fließt, als „nicht fließend“ oder „salbenartig“.

In besonderen Fällen kann auch noch außerdem eine, im kochenden Wasser durch 10 Minuten vorgewärmte und dann erst wieder erkaltete Probe ähnlich beurteilt werden.

Die Wiener Vorschriften b) besagen:

ad 3. Konsistenz.

Erfordernisse:

1 Wasserbad, bestehend aus einem fast halbkugelförmigen, emaillierten Eisengefäß von circa 20—24 cm Durchmesser, mit einem Satze von 8—12 unglasierten Porzellanringen bedeckt.

Hierzu ein Dreifuß.

1 Reagensglas, 20 mm weit und 16 cm hoch.

Ausführung:

Das Wasserbad wird mit Wasser von circa + 15° C. gefüllt (eventuell muß das Wasser durch Eis oder warmes Wasser temperiert werden) und das mit Öl 30 mm hoch gefüllte Reagensglas 1 Stunde lang eingetaucht.

Nach dieser Zeit nimmt man das Reagensglas heraus und dreht es vorsichtig um, indem man die Konsistenz beobachtet.

Die Bezeichnung für dieselbe ist, wenn das Öl nach 2 Minuten im umgekehrten Reagensglase nicht fließt, „nicht fließend“ oder „salbenartig“, wenn das Öl während dieser Zeit träge fließt, „zähflüssig“, wenn es leicht fließt, „dünnflüssig“.

Manche Öle verändern ihre Konsistenz nach vorhergegangenem Erhitzen auf 100° C. Darum empfiehlt es sich, das Öl im Reagensglase durch 10 Minuten im kochenden Wasserbade zu behandeln und nach dem Erkalten die Konsistenzprobe zu wiederholen.

Die Angabe muß dann so lauten: Nach 10 Minuten langem Erhitzen auf 100° C. erscheint die Konsistenz nach dem Erkalten so und so.

ad 9. Aussehen.

Dasselbe kann in Bezug auf Farbe, Klarheit und Fluoreszenz beschrieben werden. Feste, abfiltrierbare Beimengungen darf kein Schmieröl enthalten. (Siehe auch unter ad 5.)

Die deutschen Vorschriften besagen:

I. Durchsicht.

1. Die Durchsicht der Öle in dünner Schicht ist durch Ablaufenlassen an einer Glasfläche zu bestimmen.

Die Wiener Vorschriften a) besagen:

1. Aussehen.

Alle Öle sollen bei Zimmertemperatur (nicht unter + 17° C.) auf Klarheit und Durchsichtigkeit beurteilt werden. Dunkle Öle werden durch Ablaufenlassen an einer reinen Glasplatte geprüft.

Die Wiener Vorschriften b) besagen:

ad 1. Aussehen.

Erfordernisse:

1 20 mm weites und 16 cm hohes Reagensglas (Eprouvette).

1 Glasplatte, 10 cm im Quadrat.

1 Thermometer mit zylindrischem, höchstens 5—8 mm dickem Quecksilberkörper, geteilt von 0° bis + 100° C. in $^1/_2$° (geaicht oder mit Normal-Thermometer selbst nachgeprüft).

1 Meßpipette für 10 ccm Inhalt, geteilt in $^1/_{10}$ ccm.

Ausführung:

Ist das Öl kälter als + 17° C., so wird es durch Einstellen in lauwarmes Wasser bis knapp über + 17° C. erwärmt. Helle Öle werden in das Reagensglas eingefüllt und im durchfallenden Lichte betrachtet; dunkle Öle läßt man aus einer Meßpipette über eine Glasplatte herabfließen (etwa eine Menge von $^1/_2$ ccm) und werden die beim Fließen entstehenden, dünnen Schichten durch das Licht besehen.

Das Ergebnis der Beobachtung wird sein:

1. daß das Öl eine bestimmte Farbe und Durchsichtigkei hat, und
2. daß das Öl entweder „klar" oder „trüb", oder mit „deutlich erkennbaren, festen Teilchen gemengt" war.

Nitronaphtalin, welches Mineralölen und gemischten Schmierölen zugesetzt wird, um ihnen die Fluoreszenz zu benehmen, läßt sich nach Schädler mit Alkohol ausziehen und bleibt nach dem Verdunsten desselben in langen, durchsichtigen, gelblich gefärbten Nadeln zurück.

Mit Nitronaphtalin oder Nitrobenzol, welch letzteres mitunter als Parfümierungsmittel zugefügt wird, versetzte Öle geben nach Holde[1]) nach kurzem Kochen mit alkoholischer Kalilauge (10 g Ätzkali in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 100 ccm absolutem Alkohol versetzt) blaurote und violettrote Färbungen. Insbesondere werden hierbei die an den Wandungen des Reagensglases über der Hauptmenge der Flüssigkeit haftenden Öltröpfchen durch das alkoholische Kali sofort rotviolett gefärbt, wenn man die entsprechenden Stellen der Außenwand vorübergehend mit der Gasflamme erwärmt. Zum sicheren Nachweise[2]) kocht man einige Kubikcentimeter des Öles in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit Zinkstaub und Salzsäure (1 : 1) unter Zugabe von einem Stückchen Platindraht etwa 10 Minuten. War α-Nitronaphtalin

[1]) Mitt. d. kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1894. 12. 31.

[2]) Norman Leonart, Chem. News 1893. 68. 297 u. Chem.-Ztg. 1894.

vorhanden, so ist dasselbe in α-Naphtylamin übergeführt worden. Die salzsaure Lösung wird im Scheidetrichter vom Öle getrennt, in einen zweiten Scheidetrichter gebracht, mit Kalilauge im Überschuß versetzt, und das α-Naphtylamin mit Äther ausgeschüttelt. Es löst sich im Äther mit violetter Farbe, und die Lösung zeigt Fluoreszenz. Beim Verdampfen des Äthers bleibt violett gefärbtes, stark riechendes α-Naphtylamin zurück. Der Rückstand wird mit Salzsäure versetzt, der Salzsäureüberschuß abgedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Eisenchlorid versetzt. Bei Gegenwart von α-Naphtylamin entsteht ein azurblauer Niederschlag, welcher nach dem Abfiltrieren eine purpurrote Färbung annimmt, während das Filtrat eine violette Färbung zeigt. Nitrobenzol geht bei dem gleich durchgeführten Reduktionsprozesse in Anilin über, welch letzteres mit Eisenchlorid einen anfangs grünen, dann blau werdenden Niederschlag gibt. Nach dem Abfiltrieren desselben wird ein gelbes Filtrat erhalten.

Zum Entscheinen von Ölen wird ferner noch oft Chinolingelb angewendet, welches sich mit Alkohol gut ausschütteln läßt.

ad 10. Löslichkeit.

Bezüglich der Prüfungen der Löslichkeit zum Zwecke der Ermittlung des Harz- und Asphaltgehaltes wurde schon im Kapitel ad 5 Näheres, bezw. die Methode von Holde genannt. Die Bestimmung der benzinunlöslichen, festen Gemengteile anderer Art, welche durch Filtration erhalten werden, kann allgemein nicht behandelt werden. Sie verlangt eben eine qualitative Voruntersuchung.

Hier soll nur darauf verwiesen werden, daß die Löslichkeit bei Mineralölen auch ein Urteil über die Provenienz der Öle zulassen soll.

Demski und Morawski[1]) fanden, daß sich kaukasische und wallachische Öle viel schwerer in Aceton lösen als amerikanische und galizische. Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt:

In einem in 100 ccm geteilten, trockenen Mischzylinder werden 50 ccm der Probe mit 25 ccm reinen Acetons wiederholt geschüttelt und längere Zeit ruhig hingestellt. Von der Acetonschichte werden sodann 10 ccm abpipettiert, das Aceton wird ver-

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 1885. 258. 82.

dunstet, und der Rückstand gewogen. Derselbe beträgt bei kaukasischen und wallachischen Ölen beiläufig 1 g, bei amerikanischen und galizischen Ölen nicht ganz 2 g.

Die durch das Aceton extrahierten Ölanteile zeigen, nach der Hagerschen Methode (S. 113) untersucht, eine größere Dichte als die Öle, aus welchen sie stammen, und haben eine viel größere Neigung zum Verharzen.

Ein Harzölgehalt steigert die Löslichkeit bedeutend, doch kann die Abwesenheit eines solchen vorher durch Polarisation oder durch die Liebermann-Storchsche Probe (S. 263) konstatiert werden.

ad 11. Die chemische Beschaffenheit.

Handelt es sich um fette Öle, so geht alles Wissenswerte zu deren Untersuchung aus den übrigen Abschnitten dieses Buches hervor. Liegen Mischungen von fetten Ölen mit Mineralölen vor, so ist etwa noch folgendes hinzuzufügen.

Mineralöle und fette Öle sind in der Regel mischbar, eine Ausnahme macht das sehr dickflüssige Ricinusöl. Dem Ricinusöl kommen in Bezug auf Viskosität das englische „Blown oil", „Oxidised oil", „Base oil", „Soluble Castor oil" nahe, welche durch Durchblasen von Luft durch erwärmte, fette Öle, namentlich Baumwollsamenöl erhalten werden und auch in Deutschland als „auflösbares Ricinusöl" in den Handel kommen. Sie sind mit Mineralölen mischbar, in Alkohol schwer löslich und haben das spezifische Gewicht des Ricinusöles, von dem sie sich durch die angegebenen Löslichkeitsverhältnisse unterscheiden. Von den anderen fetten Ölen unterscheiden sie sich durch ihren großen Gehalt an Glyceriden von Oxyfettsäuren. Eine von Benedikt und Ulzer[1]) untersuchte Probe zeigte die Acetylzahl 62·2, die Jodzahl 72·2. Man wird dieses Öl demnach in Gemischen mit Mineralöl durch Bestimmung der Acetylzahl der nach S. 86 gewonnenen Fettsäuren leicht entdecken können.

Ein neueres Produkt dieser Art ist das Ricinutum von Oehme,[2]) welches eine Viskosität von 35°—50° C. haben soll.

Ob ein Gemisch von fettem Öl mit Mineralöl vorliegt, erkennt Holde in folgender Weise:

Ein erbsengroßes Stück Ätzkali wird in 5 ccm absoluten

---

[1]) Zeitschr. f. d. chem. Ind. 1887. 244.

[2]) Nach einem Berichte von K. Hofmann über die Sächs.-Thüring. Ind.- u. Gew.-Ausst.

Alkohols gelöst, 3—4 Tropfen des zu prüfenden Öles hinzugefügt, eine Minute lang gekocht und dann mit 3—4 ccm destillierten Wassers vermischt. Die Lösung bleibt klar, wenn nur fettes Öl vorhanden war. Bei Gegenwart von geringen Mengen Mineralöl (bis zu 1 %) findet eine deutliche Trübung der Flüssigkeit statt. Bei Gegenwart von größeren Mengen Mineralöl erfolgt die Trübung schon nach Zusatz von wenigen Tropfen Wasser.

Kißling[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß auch der Säuregehalt des zu untersuchenden Öles, falls er ein höherer ist, auf die Wahrscheinlichkeit eines Gehaltes an fettem Öl schließen läßt, da fette Öle in der Regel größere Mengen freier Säure enthalten. Unter den Pflanzenölen besitzt meist Olivenöl eine verhältnismäßig hohe Acidität, und unter den tierischen Fetten sind die amerikanischen Rinderklauen- und Schmalzöle in den geringen Sorten meist kolossal säurehaltig.

Ein Zusatz von fetten Ölen kann überhaupt rasch dadurch erkannt werden, daß die Probe eine Verseifungszahl besitzt; kleine Mengen fettes Öl entdeckt man auch nach der Methode von Lux (S. 259), oder nach dem Verfahren von Klimont (S. 260).

Mischungen von Mineralölen und fetten Ölen s. S. 252 ff.

Nach Marquardt[2]) werden den Mineralölen kleine Mengen fettsaurer Tonerde beigemischt, wodurch sie dickflüssiger werden, beim Gebrauch aber die Maschinen verschmieren. Eine 10 %ige Lösung von fettsaurer Tonerde kommt als „flüssige Gelatine“ in den Handel und dient als Zusatz zu Mineralölen.

Die flüssige Gelatine gibt mit Wasser vermischt eine klebrige, schmierige Emulsion, wird mit Petroleumäther oder Äther trübe und schäumt heftig beim Erwärmen. Zur Analyse erwärmt man das Öl mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade und bestimmt die Tonerde in der wäßrigen Schichte. Die Ölschichte wird zur Extraktion der Fettsäuren mit Natronlauge ausgeschüttelt, die Fettsäuren mit Salzsäure ausgefällt und gewogen.

Zum qualitativen Nachweis von Harzöl und Teeröl benutzt man die S. 263 ff. beschriebenen Reaktionen.

Die deutschen Vorschriften besagen:

c) Nachweis von fettem Öl.

35. Fettes Öl wird qualitativ durch ¼stündiges Erhitzen von 3 bis 4 ccm des zu prüfenden Öles im Paraffinbad auf etwa 240° C. mit einem Stückchen

[1]) Chem.-Ztg. 15. 1891. 789.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 25. 160.

Natriumhydrat nachgewiesen. Nach der Abkühlung auf Zimmerwärme zeigen die Öle bei Gegenwart von fettem Öl Gelatinieren oder Seifenschaum oder beide Erscheinungen. Der Seifenschaum ist bei Zylinderölen, welche an sich schon bei Zimmerwärme salbenartig sind, das entscheidende Merkmal für die Gegenwart des fetten Öles.

36. Quantitativ wird fettes Öl je nach der ungefähren Menge des vorhandenen Fettes und dem verlangten Genauigkeitsgrad der Bestimmung durch Ermittlung der Verseifungszahl oder gewichtsanalytisch nach Spitz und Hönig bestimmt.

Zur näheren Untersuchung von reinen Mineralölen werden verschiedene Bestimmungen ausgeführt. Z. B. jene des Aschengehaltes. Derselbe wird nach Stepanow[1]) in der folgenden Weise bestimmt:

70—90 g des Öles werden in einer Schale abgedampft, auf welche ein Glashelm paßt, welcher aus einem Kolben oder Glasballon hergestellt ist; der abgebogene Hals des Helmes steht mit einem Kühler in Verbindung, an welchen sich eine mit der Wasserluftpumpe verbindbare Vorlage anreiht. Mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe werden die unangenehmen Dämpfe abgesaugt. Nach ca. 15 Minuten hört die Verdampfung auf, und der Boden der Schale wird schwach rotglühend. Man hebt den Helm ab, nachdem man den Brenner entfernt hat, gießt neues Öl nach und verdampft auf diese Weise etwa 200—300 g. Der Rückstand wird am Gebläse geglüht und gewogen.

Hieran schließen sich auch folgende Punkte der deutschen Grundsätze:

f) Alkalien und Salze.

39. Alkalien und Salze werden in dem nach Satz 28 gewonnenen, wäßrigen Auszuge der Öle in bekannter Weise nachgewiesen.

g) Laugenprobe.

40. Die Laugenprobe dient zur Prüfung auf naphtensaure, im Öl gelöste Salze; sie erfolgt unter Schütteln gleicher Volumina Öl und Natronlauge von 3° Bé. Nach dem Schütteln mit der Lauge darf sich bei salzfreien Ölen keine Emulsion an der Trennungsschicht von Öl und Lauge zeigen.

Eine sehr nahe liegende Bestimmung ist jene der Siedepunkte und Mengen der Komponenten der Kohlenwasserstoffmischungen durch fraktionierte Destillation. Solche Bestimmungen erfordern auch die Zollvorschriften verschiedener Länder.

---

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 1892. 348.

Die deutschen Grundsätze enhalten daher folgenden Punkt:

II. Destillationsprobe.

43. Die Destillationsprobe ist bei der technischen Prüfung der Schmieröle nur dann vorzunehmen, wenn bei auffällig niedrigem Flammpunkt der Verdacht auf Gegenwart leichter Öle vorliegt und deren Kennzeichnung erforderlich ist.

44. Die Destillationsprobe ist bei zolltechnischen Prüfungen zur Klassifizierung des zu prüfenden Materials anzuwenden (s. Centralblatt für das Deutsche Reich 1898 S. 279).

45. Die Destillationsprobe soll im allgemeinen im Englerschen Glaskolben mit 100 ccm Öl und Kühlung durch Metallrohr (Verhandlungen des Vereines für Gewerbefleiß 1887) vorgenommen werden. Die Erhitzung des Öles soll nicht über 320° C. hinausgehen.

46. Für zolltechnische Prüfungen wurde eine Vorrichtung (Centralbl. für das Deutsche Reich 1898 S. 279) amtlich vorgeschrieben.

Die Destillation dient aber auch anderen Zwecken z. B.:

Um ein Urteil über die Abstammung der Mineralöle zu bekommen, wird die Probe nach Engler destilliert und die zurückbleibende Asphaltmenge bestimmt. Außerdem mißt man das bis 320° C. übergehende Destillat.

Eine weitere, chemische Prüfung ist die Bestimmung des Paraffingehaltes in Schmierölen, zu Zwecken der Fabrikation, vor allem aber auch zur Erklärung gewisser Eigentümlichkeiten von Schmierölen.

Ein Paraffingehalt der Mineralschmieröle kann z. B. auf die Viskositätsbestimmung insofern störend einwirken, als das Paraffin sich bei der Versuchstemperatur entweder ausscheiden oder schmelzen kann. In letzterem Falle dehnt es sich noch bedeutend aus und verringert dadurch das spezifische Gewicht des Öles. Die Ausdehnungskoeffizienten von Ölen, welche unter 20° C. festes Paraffin ausscheiden, sind zwischen 12° und 20° C. 0·00075 bis 0·00081, und die Ausdehnungskoeffizienten einer Reihe von deutschen, russischen und galizischen Schmierölen, welche bei 20° C. völlig flüssig bleiben, sind zwischen 20° und 78° C. 0·00070 bis 0·00072.

Zur Bestimmung eines Paraffingehaltes von Schmierölen verfahren Pawlewski und Filemonewicz[1]) in folgender Weise:

Man schüttelt 5—20 ccm der Probe mit 100—200 ccm Eisessig, sammelt das ausgeschiedene Paraffin auf einem gewogenen Filter, wäscht 2—3 mal mit Eisessig, dann 2—3 mal mit Alkohol von 75° Tr., trocknet und wägt. Oder man löst mit Benzin oder Äther vom Filter und verdampft in einem Schälchen. Klebt das

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 21. 2973.

Paraffin an den Wänden des Mischzylinders, so löst man es in Äther.

Blauöle brauchen 25—50, Grünöle 30—60, Paraffin 1668 Teile Eisessig zur Lösung.

Zaloziecki und Höland[1]) haben zur Bestimmung des Paraffins in Schmierölen ein gleiches Gemisch von Amylalkohol und Äthylalkohol vorgeschlagen.

10—20 g der Probe werden mit der fünffachen Menge Amylalkohol und der gleichen Menge Äthylalkohol von 75° Tr. versetzt und einige Stunden an einem kalten Orte (nicht über 4° C.) stehen gelassen. Hierauf wird durch ein trockenes, kaltes Filter abfiltriert, und der Rückstand auf dem Filter mit einer gekühlten Mischung von 2 T. Amylalkohol und 1 T. Äthylalkohol (70° Tr.) gewaschen. Das Filter wird dann im Soxhletschen Extraktionsapparat mit Äther oder Benzol extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert, und der Rückstand durch 2 Stunden hindurch bei 120° C. getrocknet.

Nach Holde[2]) und auch nach den Erfahrungen des Verfassers versagt die Methode von Pawlewski und Filemonewicz oft, und bei dem Verfahren nach Zaloziecki und Höland ist das Arbeiten mit den großen Mengen Amylalkohol beschwerlich, und die Filtration des abgeschiedenen Paraffins geht oft äußerst langsam vor sich. Außerdem bleibt bei den erforderlichen, großen Mengen Alkohol ein beträchtlicher Teil Paraffin in Lösung, während andererseits der ausfallende Teil Paraffin nicht frei von eingeschlossenem Öl erhalten wird.

Nachdem Engler und Böhm vorgeschlagen hatten, die Paraffinbestimmung so vorzunehmen, daß dem in möglichst wenig Äther gelösten, in einer Kältemischung abgekühlten Öle absoluter Alkohol unter Umrühren zugefügt wird, wodurch die Fällung des Paraffins in kristallinischer Form eintritt, hat Holde[3]) die folgende Versuchsausführung für dieses Verfahren empfohlen:

Von paraffinarmen Ölen (russische Destillatöle etc., welche unter — 5° C. erstarren) werden 10—20 ccm, von paraffinreichen Ölen (amerikanische, schottische, galizische, welche bei 0° C. oder über 0° C. erstarren) 5 g in so vielen Kubikcentimetern eines Gemisches von 1 T. 98·5 %igem Alkohol und 1 T. Äther in einem Erlenmeyerkolben von 150—200 ccm Inhalt bei Zimmerwärme bis zur völlig klaren Lösung gebracht. Die Lösung wird in einer

---

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 267. 274.
[2]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 4. 4.
[3]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 4. 21.

Kältemischung aus Viehsalz und Eis auf —18° bis —20° C. abgekühlt und allmählich so viel einer Alkohol-Äthermischung unter starkem Schwenken und Umrühren mit einem Thermometer zugefügt, bis die Abscheidungen von Öltröpfchen eben völlig verschwunden sind, und nur Paraffinflocken, bezw. Kristalle in der Flüssigkeit bemerkbar sind. Die noch auf —17° bis —18° C. gekühlte Flüssigkeit wird alsdann auf ein Filter von 9 cm Durchmesser gebracht, welches schon vorher mittels Kältemischung im Doppeltrichter stark gekühlt und mit der Lösungsflüssigkeit angefeuchtet worden ist. Die Temperatur des Filterinhaltes soll während der ganzen Filtrationsdauer und während des Auswaschens, welches mit auf —18° bis —20° C. gekühltem Alkoholäther (1:1, bei weichparaffinhaltigen Ölen im Verhältnis 2:1) erfolgt, möglichst tief unter —15° C. gehalten werden. Bei solchen Ölen, welche nur harte und mittelharte Paraffine (über 50° C. schmelzend) enthalten, ist ein Steigen der Temperatur beim Filtrieren auf —15° bis —12° C. von keiner erheblichen Bedeutung. Bei weichparaffinhaltigen Ölen darf aber die Temperatur während der ganzen Dauer der Filtration nicht über —15° C. gehen und muß durchschnittlich —17° C. betragen. Das unter mehrfachem Umrühren des Filterinhaltes vorzunehmende Auswaschen soll unterbrochen werden, sobald etwa 5—10 ccm der Waschflüssigkeit nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in einer kleinen Glasschale höchstens einen minimalen, nicht öligen Rückstand hinterlassen. Bestehen Zweifel, ob das Paraffin ölfrei ist, so wird es nach Lösung in möglichst wenig Benzol und Verdampfung des letzteren mit 4—5 ccm warmen Äthers in ein Reagensglas von 20 mm Weite gespült und darin mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols unter lebhaftem Umrühren auf —18° C. gefällt. Das Paraffin wird, wie oben, filtriert und bis eben zur Ölfreiheit gewaschen. Bei Ölen mit viel Weichparaffin ist auch eine wiederholte Fällung erforderlich. — Das völlig ölfreie Paraffin wird in eine mit Glasstab tarierte Glasschale mit heißem Benzol gespült und nach dessen Verdampfung und Erhitzen auf 105° C. $^1/_4$ Stunde lang im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Längeres Erhitzen ist zu vermeiden. Die Benutzung von Alkohol als Fällungsmittel ist bei allen Methoden nur zulässig, wenn die Öle keine Pech- und Asphaltstoffe in nennenswerter Menge enthalten.

Über weitere Methoden und Bemerkungen zu dem Vorstehenden siehe Höland und Zaloziecki,[1] Aisinmann,[2] Holde,[3] Eisen-

[1] Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 4. 25.
[2] ibid. 1897. 117.
[3] ibid. 1897. 148.

lohr,[1]) über den Einfluß von Paraffin auf die Vergasung, Eisenlohr.[2])

Die deutschen Vorschriften besagen:

IV. Paraffingehalt.

49. Die Bestimmung des Paraffingehaltes kann im allgemeinen bei Schmierölprüfungen entbehrt werden. In besonderen Fällen, z. B. bei Prüfung der Herkunft von Ölen, in Streitfällen u. s. w., kann das Alkohol-Ätherverfahren von Holde zur Paraffinbestimmung benutzt werden.

Über sonstige, chemische Prüfungen sei auf die ausführlichen Darlegungen in dem Buche von Dr. D. Holde, Die Untersuchung der Schmiermittel, Berlin 1897, Verlag v. J. Springer, verwiesen.

Es erübrigen nur noch die wissenschaftlichen Untersuchungen über die Natur der Mineralöle, auf welche hier nicht eingegangen werden kann. Diesbezüglich sei nebst der älteren Literatur auf das Buch von Dr. R. A. Wischin, Die Naphtene, Braunschweig 1901, und auf Dr. S. Aisinman, Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie, Stuttgart 1900, verwiesen.

b) Konsistente Fette.

Dieselben kommen für Maschinenschmierzwecke nur dann in Betracht, wenn es sich um sehr schwere Belastungen des Lagers, wie bei Bergwerksmaschinen etc., und um Lagerstellen von höherer Temperatur handelt. Zunächst kommen hier die salbenartigen Mineralöle (Vaseline), welche entweder natürliche Kolloidal-Paraffine enthalten, oder künstlich durch Auflösung von Ceresin in Mineralölen dargestellt wurden, in Betracht. In vielen Fällen werden aber auch noch feste Fette, namentlich Talge benutzt, sowie Mischungen von Wollfett mit Mineralölen. Die Verdickungen von Mineralölen durch Seifen von Aluminium, Calcium etc. sind ihrer klebrigen Beschaffenheit wegen nicht zu empfehlen, noch weniger andere, welche Harz u. dergl. enthalten. Für die Beurteilung gelten die für Schmieröle aufgestellten Grundsätze sinngemäß, da die konsistenten Fette nichts weiter darstellen sollen, als Schmierölersatzprodukte für die obigen, besonderen Verhältnisse. Wo Schmieröl noch verwendbar ist, ist das konsistente Fett aus ökonomischen Gründen zu vermeiden. Besonders wäre

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1897. 300 u. 332.
[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 549.

noch zu bemerken, daß bei Fett-Ölgemischen auch Entmischungen beobachtet wurden.

Diese Materialien dienen auch zumeist zur Dampfzylinderschmierung (siehe Zylinderöle).

II. Befettungs- und Dichtungsmaterialien.

Es gibt viele Reibungsstellen an bewegten Teilen, bei welchen der Normaldruck gegen die Lagerflächen sehr klein ist, sei es darum, weil der wirksame Druck an und für sich klein ist oder weil von einem größeren Drucke, infolge der größeren Neigung der Lagerflächen gegen die Druckrichtung nur eine kleine Komponente als Normaldruck wirkt. Bei solchen Lagerflächen wird, zumal wenn die Lagerflächen klein sind, oder gar, wenn sie nur periodisch und mit kleinen Geschwindigkeiten betrieben werden, das ökonomische Interesse an der Reibungsersparnis verschwinden. Es wird eben dann in der Formel für den Reibungswiderstand (S. 360):

$$F = \mu \cdot \frac{u}{dp} \cdot P$$

P und u klein, p relativ groß, F also bei gleichem Öle und gleicher Schichte sehr klein.

In diesen Fällen wird sich daher die Praxis mit Recht damit begnügen, nur jene Schmierung anzuwenden, welche unbedingt notwendig ist, um die Lauffläche zu erhalten und die störendste Nebenerscheinung, das Reibungsgeräusch (Quietschen, Brummen etc.) zu verhindern. Das letztere ist übrigens ein Vorläufer der merklichen Flächenveränderung, wenn auch oft im günstigen Sinne (Einlaufen). Die Veränderungen der Lauffläche, welche bei der vorausgesetzten, geringen Beanspruchung der Reibungsflächen in Betracht kommen, sind vor allem die Einwirkung der Umgebung, der Luft und des Wasserdampfes etc. Sie werden wesentlich beschleunigt durch die Temperatur, also auch durch die Reibung selbst, welche überdies durch Staub vergrößert werden kann, der außerdem unter Umständen eine Schleifwirkung auf die Lauffläche ausübt.

Unter genannten Verhältnissen begnügt man sich mit sog. Befettungsmaterialien. Die Größe der inneren Reibung μ kann den Voraussetzungen zufolge ökonomisch nicht wohl in Betracht kommen, da man ja auf Reibungsersparnis verzichtet. Es kann sich also nur darum handeln, daß sich eine Fettschichte, und wenn selbst nur eine sehr dünne, lange dauernd erhält. Diesen

Zweck wird bald ein Material erfüllen, am besten natürlich ein schlüpfriges, ein solches von großer Adhäsion. Die Messung der Schlüpfrigkeit wird also die Grundlage der Beurteilung von Befettungsmaterialien zu bilden haben.

In anderen Fällen handelt es sich in der Praxis um Abdichtungen von Kolben gegen Zylinder etc., wobei das Schmiermaterial zwei Räume vor und hinter dem Kolben abzutrennen hat. Es ist klar, daß für solche Dichtungsmaterialien die Grundforderung auch wieder dahin gehen wird, möglichst gut zu adhärieren, damit beim vorhandenen Druck das Material nicht während der Dauer eines halben Hubes ausgepreßt werden kann. Die Geschwindigkeit des Ausfließens beim herrschenden Druck etc. muß kleiner sein als jene des Kolbens. Allerdings kommt in Bezug auf das Ausfließen in der Druckrichtung nur die am Kolben haftende Hälfte des Schmiermittels in Betracht. Die andere Hälfte soll gleichmäßig und möglichst dauernd die Zylinderwand befettet halten. Durch das Hin- und Hergehen sollen sich die voll gefüllten Fugen immer wieder herstellen.

Befettungs- und Dichtungsmaterialien kommen sehr häufig in Anwendung, z. B. an feinen, leichten Mechanismen, wie an Uhren, weshalb man solche auch als Uhrenöle bezeichnen kann. Mit Vorliebe bedient man sich als Uhrenöle derjenigen fetten Öle, welche dem Ranzigwerden sehr wenig unterliegen. Es sind dies namentlich die animalischen Öle, wie Talgöl, Schmalzöl, Klauenöl, Knochenöl, in neuerer Zeit aber insbesondere auch Walratöl, Meerschwein- und Delphintran. Auch Behenöl ist ein gutes Uhrenöl.

Eine andere Gruppe dient für gröbere Mechanismen, vor allem zur Beseitigung des Quietschens und zur Vermeidung des Rostens, für Schlösser, Türen etc.

Andere Öle dienen wieder als Bohröle zur Erleichterung von Metallarbeiten und zum Schutze des Metalles gegen das Anlaufen und gegen allzu große, lokale Erhitzung.

Dichtungsöle werden bei Pumpenkolben aller Art mit zum Schutze der Metallwände verwendet.

Die wichtigste Sorte solcher Öle sind aber die

Dampfzylinder-Schmiermittel (Zylinderöle).

Dieselben sind Dichtungs- und Befettungsmaterialien zugleich, aber bei höheren Temperaturen. Darnach richten sich auch die zu stellenden Anforderungen. Die Reibungsverminderung spielt keine praktisch beachtenswerte Rolle. Klaudy hat darüber eine größere Versuchsreihe an einer 60pferdigen Dampfmaschine

durchgeführt. Die Versuchsanordnung war die folgende: Der Dampfzylinder wurde durch eine Zwangsschmierung (System Mollerup), für jeden Versuch stundenlang vor Versuchsbeginn in Betrieb gesetzt und mit den zu untersuchenden Schmiermaterialien, mit regulierter Geschwindigkeit gespeist. Die Maschine wurde durch eine Hilfswelle mit einer Dynamomaschine verbunden und deren Strom in einem großen Drahtwiderstand umgesetzt. Dadurch, und durch möglichst gleiche Wartung aller Maschinenteile wurde eine konstante Belastung der Maschine erzielt, an welcher nichts geändert wurde, wie das Schmiermittel für den Zylinder. Nach je einem halben Tage wurde gleichzeitig die Maschine indiziert, und der Strom mit elektrischen Präzisionsinstrumenten gemessen, woraus sich der Gesamtreibungsverlust ergab. Dieser wurde verglichen mit jenem bei gänzlich ungeschmiertem Zylinder.

Der letztgenannte Versuch wurde durch $^1/_2$ Stunde vorgenommen, bis das Brummen des Zylinders auftrat. Alle Messungen wurden vierfach ausgeführt und das Mittel genommen. Die Fehlergrenze der Messungen betrug $\pm 1{\cdot}25\,^0/_0$, dieselben sind also auf $2^1/_2\,^0/_0$ genau. Versuche mit demselben Schmiermittel an verschiedenen Tagen gaben ungefähr auch dieselbe Fehlergrenze.

Das Ergebnis der Versuche war nun, daß 20 verschiedene, geeignete Dampfzylinder-Schmiermittel $3^1/_2$ bis höchstens $5\,^0/_0$ Mehrarbeit über die bei ungeschmiertem Zylinder erzielte Leistung von $71\,^0/_0$ Nutzarbeit ergaben. Zwischen dem besten und dem schlechtesten Schmiermittel betrug sonach der Unterschied $1^1/_2\,^0/_0$ Nutzarbeit, resp. Reibungsverlust.

Der Umstand, daß nur $1^1/_2\,^0/_0$ Arbeit durch Schmiermittelwahl im Dampfzylinder zu gewinnen ist, erweist die Bemerkung, daß die Reibungsverminderung keine ökonomisch beachtenswerte Rolle bei Zylinderschmiermitteln spielt.

Dagegen wurde folgende Beobachtung gemacht: Der Zylinderdeckel wurde jeden Tag zweimal, nach Beendigung je eines Versuches, abgeschraubt, die Lauffläche wurde besehen und zur Beurteilung des Befettungsgrades mit Filtrierpapier abgerieben. Der so ermittelte Zustand der Befettung erwies sich nun verschieden, je nach der Stärke der Schmierung und je nach dem Schmiermittel. Bei einer Schmierung mit 3 g Schmiermittel und darüber pro Stunde und Pferdekraft war der Zylinder stets gut befettet. Bei 2·4 g zeigten sich jedoch schon Unterschiede. Manche Schmiermittel mineralischer Provenienz ergaben bereits nahezu trockene Zylinderwände, ein Beweis, daß das Befettungsvermögen der Schmiermittel ein verschieden kräftiges ist. Es wäre wünschenswert, dafür ein exaktes Maß zu finden. Die Reibungsermittelungen

bei einer Schmierung mit 2·4 g und mit 4·9 g, bei welch letzterer Menge das Schmieröl bereits aus den Stopfbüchsen abtropft, ergaben keine deutlichen Unterschiede an Arbeitsverbrauch im Zylinder.

Man hat also von Schmiermitteln dieser Art vor allem ein gutes Befettungsvermögen zu verlangen. Dasselbe stimmt mit der Zähflüssigkeit und Schlüpfrigkeit überein. Die erstere ermittelt man durch die Viskosität, die letztere durch die oben genannten Adhäsionsversuche.

Dampfzylinderöle sind häufig einer Temperatur von 200° C. und darüber ausgesetzt, weshalb es von Wichtigkeit ist, die Viskosität bei dieser Temperatur zu ermitteln. In der königlichen Versuchsanstalt in Berlin wurde für diesen Zweck ein Apparat konstruiert, welcher sich von dem Englerschen dadurch unterscheidet, daß er einen Dampfmantel zur Aufnahme von Wasser, Anilin oder Naphtalin besitzt. Die Resultate sollen wegen der Ermöglichung einer konstanten Temperatur absolut sicher sein.

Engler und Künkler[1]) haben zu demselben Zweck ein Viskosimeter im Luftbade ersonnen.

Von großer Wichtigkeit sind bei Zylinderschmiermitteln, namentlich wenn überhitzter Dampf in Anwendung kommt, so daß die Temperaturen bis gegen 400° C. steigen, die Verdampfungsverhältnisse. Schließlich versagt überhaupt jedes organische Schmiermittel, und man ist gezwungen, sich mit Graphit etc. zu behelfen. Einen gewissen, aber sehr unzureichenden Schluß auf die Verdampfbarkeit läßt die Flammpunktsbestimmung zu. Der Wert dieser Bestimmung wird meist überschätzt. Die Feuergefährlichkeit in den geschlossenen Räumen und noch dazu der Dämpfe in Mischung mit luftfreiem Wasserdampf kommt wohl nicht in zu ernste Frage und die Verdampfbarkeit wird bei der Flammpunktsbestimmung ja nur von der leicht flüchtigsten Fraktion bewiesen, oder gar von geringen Mengen von Zersetzungsprodukten.

Die wirkliche Verdampfbarkeit soll bei heißen Dämpfen in erster Linie ermittelt werden und kann durch die Flammpunktsbestimmung nicht ersetzt werden.

Die deutschen Vorschriften besagen darüber:

III. Bestimmung der Verdampfungsmenge.

47. Die Bestimmung der Verdampfungsmenge beim Erhitzen der Öle im offenen Gefäß (Porzellantiegel) ist nur ausnahmsweise erforderlich, nämlich um

[1]) Dinglers Polyt. Journal 1890. Heft 1. S. 42.

in besonderen Fällen die Verdampfbarkeit von solchen Ölen zu vergleichen, welche bei Heißdampf- und Hochdruckmaschinen zu hocherhitzten Ölbädern und dergleichen Verwendung finden.

48. Die Bestimmung soll in 4 cm weiten und 4 cm hohen Porzellantiegeln erfolgen. Die Tiegel sollen im Sandbad, zur Hälfte in dieses eingehüllt, auf die in Frage kommende Temperatur erhitzt werden. Zu den Versuchen ist stets ein Vergleichsöl heranzuziehen, und die Erhitzung ist bei den Vergleichsversuchen gleich schnell (20 oder 30 Minuten) zu bewirken. Es sind stets 2 Versuche auszuführen, aus deren Ergebnissen das Mittel zu nehmen ist.

Ein weiteres Erfordernis ist, daß sich die Zylinderöle nicht mit Wasser emulgieren sollen, da sie sonst von den Wänden abgewaschen werden.

Ferner ist wichtig, daß die Lauffläche des Zylinders weder von den Zylinderölen angegriffen wird, noch durch den Wasserdampf Schaden leidet. Das Öl darf weder sauer sein, noch durch den Wasserdampf unter Druck Säuren absondern, und muß die Lauffläche benetzen, um sie zu schützen.

In dieser ersteren Hinsicht sind die, sonst vorzüglich befettenden, fetten Öle den Mineralölen unterlegen. Man benutzt als Zylinderschmiermittel zumeist konsistente Fette, wie unter I. b) beschrieben, auch Mischungen solcher mit fetten Ölen, namentlich Rüböl, ferner Wollfettmischungen mit Mineralölen und selbst flüssige Mineralöle, z. B. Vulkanöle etc. kurz sehr verschieden viskose Materialien.

In Bezug auf sonstige Prüfungen wird mit entsprechenden Einschränkungen das Kapitel I Aufschluß geben.

III. Starrschmieren.

Diese Materialien bezwecken nur die unbedingt notwendigste Schmierung zur Vermeidung des Heißlaufens und Quietschens. Sie kommen dort zur Anwendung, wo Reibungsstellen so beschaffen sind oder an solchen Gegenständen sich befinden, daß man eine Schmierung mit kleinerer Reibung nicht anbringen kann, weil bei einer solchen das Schmieröl abtropft und man mangels geeigneter Auffangvorrichtungen dasselbe nicht zur Wiederbenutzung auffangen kann, was unökonomisch ist. Diese Materialien dürfen nicht, oder kaum abtropfen und werden daher klebrig gehalten, d. h. sehr zähe und mit großer Adhäsion am Lager. Es gibt noch viele Praktiker, die in dem geringen Verbrauch den Hauptvorteil eines Schmiermittels sehen, und darum findet man noch oft Starrschmieren angewendet, wo sie richtig durch Schmiermittel kleinerer Reibung ersetzt sein sollten. Für eine

gewisse Gruppe von Reibungsstellen können die Starrschmieren aber heute noch nicht entbehrt werden. Ihre Zusammensetzung läßt der Willkür einen sehr großen Spielraum, darum findet man auch die unglaublichsten Mischungen im Handel. Heller[1]) gibt z. B. folgende Analysen von Starrschmieren an, wobei die Proben No. 7 und No. 8 besserer, die Probe No. 9 minderer Qualität sein soll:

Probe	CaO %	MgO %	Al_2O_3 %	Alkalien %	Wasser %	Fettsäure-anhydride %	Neutralfett %	Mineralöl %	Harzöl %
No. 1	1·9	—	—	—	5·4	13·2	10·2 Rüböl	68·5	—
„ 2	1·8	—	—	—	5·8	16·4 Leinölfettsäuren	18·8 Leinöl	58·5	—
„ 3	1·0	—	—	—	4·0	8·2	25·4 Olivenöl	63·0	—
„ 4	—	—	1·1	—	8·2	10·3 Kokosölfettsäuren	20·1 Rüböl	60·0	—
„ 5	1·6	—	—	—	4·5	9·6	—	84·8	—
„ 6	1·5	—	—	1·8	8·5	11·8	4·0 Rüböl	71·7	—
„ 7	—	0·9	—	—	7·8	9·0	28·6 Rüböl	55·1	—
„ 8	0·8	—	—	—	2·8	10·3	25·4 Ricinusöl	58·7	—
„ 9	1·3	—	—	—	2·0	8·5	—	50	40

Bei den Starrschmieren soll sich bei längerem Stehen die Farbe nicht ändern, und das Produkt soll kein Öl absondern.

Solche Starrschmieren werden z. B. verwendet zu Drahtseilschmieren, zur Schmierung der Stopfbüchsenpackungen, von Ketten, Walzen, Hähnen, Zahnrädern, in großem Maßstabe

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1895. 7.

als Wagenschmiere, und endlich aus Bequemlichkeitsgründen auch oft für große Kurbelzapfen, für Transmissionen etc.

Diese Schmieren werden zumeist aus Mineralölen, Harzölen, Fetten, fetten Ölen, auch Teeren und Pechen unter Zusatz von Harz, Paraffin, Harzseifen, Fettseifen, Glycerin, Graphit, Talkum, Wollfett, Wachs etc. zusammengemischt. Bestimmte Vorschriften bestehen wenige von Wert.

Eine besondere Sorte bilden die Tovotefette und Compoundfette.

Für Drahtseile wird z. B. ein Gemisch von Tropföl mit $^1/_8$ Kolophonium empfohlen, für Zahnräder als sogen. Zahnradglätte Graphit mit Talg, 1:4 mit Tropföl verdünnt, ferner 1 Graphit, 2 Wachs, 1 Talg, oder gar 15 Talg, 5 Wachs, 10 Kolophonium, 15 Graphit, 10 Kautschuklösung, 2 Terpentin und 10 Gummi (Knüpfer und Richter).

Matscheko empfahl zuerst als Starrschmieren Aufquellungen von Aluminium-, Calcium- und Magnesiumölsäureseifen in Mineralölen.

Die Wagenschmieren werden im allgemeinen nach Willkür zusammengemischt. Es hat sich aber hier ein Verfahren besonders bewährt, nämlich harzsäurehaltige Harzöle mit Kalk zum Stocken zu bringen und Mineralöle beizufügen.

Die österreichische Postökonomieverwaltung reflektiert nur auf solche Wagenschmieren und schreibt den Lieferanten vor: „Der Gehalt an $Ca(OH)_2$ hat 10—15 $^0/_0$ zu betragen und muß an Harzsäure gebunden sein. Das verwendete Harz- und Mineralöl darf nicht unter 150° C. entflammen. Die Ware muß auf Wasser schwimmen."

Was die Analyse derartiger Mischungen anbelangt, so sei bemerkt, daß bei dauerndem Digerieren derselben mit verdünnter Salzsäure in der Hitze die Seifen zerlegt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Gemenge von Mineralöl, Neutralfett und Fettsäuren respektive auch Harzsäuren und Harzöl werden nach den üblichen Methoden untersucht.

In der Praxis wird in der Regel ein Schmelzpunkt nicht unter 70° C. verlangt.

Die Schmelztemperatur wird meist durch Erwärmen einer an eine Thermometerkugel angeschmolzenen Fettschicht unter Wasser ermittelt. Der Flammpunkt soll bei derartigen Starrschmieren über 180° C. liegen.

Beim Erhitzen soll ferner kein allzustarkes, von entweichendem Wasserdampf herrührendes Schäumen auftreten, und das ge-

schmolzene Produkt soll klar sein, keine Schichtung und keinen Bodensatz erkennen lassen und nach dem Erkalten keine spröde Masse liefern.

Die Verharzungsfähigkeit der Starrschmieren, wenn sie nicht besonders stark ist, kann kaum beanstandet werden.

IV. Zähschmieren.

Dieselben sind den Starrschmieren ähnlich, nur noch klebriger und haben z. B. den Zweck, die Reibung des Riemens an der Scheibe zu vergrößern, um das Gleiten zu verhindern. Man bedient sich daher Mischungen von Fetten, besonders Wollfett, mit Harz und Harzölen, ohne daß auch hier verläßliche Vorschriften bestehen. Bezüglich der Analyse kann auf die Starrschmieren verwiesen werden.

Eine gewisse Ähnlichkeit nämlich im Zwecke, eine immerhin große Reibung zu ergeben, haben jene Schmiermittel, bei welchen sehr große, periodische Bremsdrucke auf nicht passende, weil nicht aneinander eingelaufene, Reibungsflächen ausgeübt werden. Solche nicht parallele, rauhe Flächen geben beim Reiben schrille Töne. Diese können nur dadurch gemildert werden, daß man die Rauheiten durch eine Starrschmiere überdeckt. Die Bremsenschmiere muß aber dann, dem Zwecke der Bremse entsprechend, möglichst große Reibung haben. Hier wären Schmiermittel an der Grenze zwischen festen und flüssigen Körpern am Platze, welche gerade erst beim Bremsdrucke zu fließen beginnen.

E. Moëllon und Dégras.[1])

Gerberfett, Lederfett, Weißbrühe. — Dégras de peaux. — Sodoil, Degras.[2])

Von Ing. F. Wallenstein.

Unter Moëllon und Dégras versteht man Fette, welche ursprünglich als Tranabfallfette aus den Sämischgerbereien kamen, jetzt aber meist in besonderen Dégrasfabriken rationell hergestellt werden. Sie finden zum Einfetten von lohgarem und chromgarem Leder Verwendung.

---

[1]) Jean, Mon. Scient. 15. 889; Eitner, Der Gerber 1890. 85; Simand, Der Gerber 1890. 243. 254. 266. 279; Jahoda, Zeitschr. f. ang. Chem. 1891. 325; Eitner, Der Gerber 1893. 257; Schmitz-Dumont, Dinglers Polyt. Journ. 1895. 296; Tortelli, Annali del Lab. Chim. Centr. delle Gabelle 1897. 184.

[2]) In Amerika ist Dégras gleichbedeutend mit Wollfett.

Herstellungsmethoden.

Die zur Sämischgerberei bestimmten Häute werden durch das „Kalken“ und eine darauf folgende Behandlung mit dem Schabemesser enthaart und hierauf in einem Kleienbade geschwellt, welches sich in saurer Gärung befindet. Dann werden sie ausgerungen, mit Walfisch- oder Lebertran bestrichen, 2—3 Stunden gewalkt und einige Stunden an der Luft liegen gelassen. Diese Operationen des Walkens mit Tran und Aushängens werden so oft vorgenommen, bis die Haut vollständig mit Öl gesättigt, und alles Wasser ausgetrieben ist. Durch die Einwirkung der Luft oxydiert sich der Tran teilweise, und ein Teil desselben bindet sich an die Faser. Um diese Umwandlungen vollständiger zu machen, überläßt man die übereinandergelegten Häute noch einer Art Gärung, wobei man, um Überhitzung zu vermeiden, von Zeit zu Zeit lüftet.

Weißgerberdégras. Werden die Häute sehr lange gewalkt, gelüftet und in Haufen liegen gelassen, so läßt sich aus ihnen durch Auspressen nichts mehr entfernen. Zur Gewinnung des Dégras werden die Häute durch Abstreichen mit einem halbscharfen Messer vom Überschuß des Fettes befreit und dann mit Soda- oder Pottaschelösung gewaschen. Die erhaltene Fettemulsion wird mit Schwefelsäure versetzt, die klumpig abgeschiedene, noch seifenhaltige Fettmasse von der Glaubersalz oder Kaliumsulfat haltenden Unterlage getrennt, das Produkt mit dem durch Abschaben der Häute erhaltenen Anteil vereinigt und als Weißgerberdégras in den Handel gebracht. Für denselben ist der hohe Aschengehalt, meist ein großer Gehalt an Alkalisulfaten, ferner der große Gehalt an Wasser und Lederfasern charakteristisch.

Dégras nach französischer Methode: Die Häute werden nicht so lange gewalkt, gelüftet und in Haufen liegen gelassen, so daß man aus denselben, nachdem man sie in lauwarmes Wasser getaucht hat, durch starken Druck einen großen Teil des oxydierten Tranes auspressen kann, welcher unter dem Namen Moëllon in den Handel kommt. Derselbe enthält wenig Asche und Lederfasern und weniger Wasser als der Weißgerberdégras. Den Sämischgerbereien ist selbstverständlich die Erzeugung von Sämischleder der Hauptzweck; Moëllon und Dégras ist bei diesen Lederfabriken nur ein Abfallprodukt.

Die Lohgerberei braucht aber so große Massen Moëllon und Dégras, daß das ursprüngliche Abfallprodukt weder qualitativ noch quantitativ genügte, und besondere Dégrasfabriken ent-

standen, welche nunmehr den größten Teil des Bedarfes liefern.

Diese Dégrasfabriken erzeugen kein verkaufsfähiges, sämisches Leder, sondern verarbeiten meistens kleine rohe Hautstückchen (sogenanntes Leimleder) oder kleine, fertiggegerbte Sämischlederstücke auf die oben beschriebene, französische Methode.

Die Häute werden mit Tran gewalkt, gelüftet, auf Haufen liegen gelassen, dann in lauwarmes Wasser eingetaucht und der Moëllon abgepreßt. Das ausgepreßte Leder wird wieder mit Tran gewalkt, gelüftet, auf Haufen liegen gelassen, in lauwarmes Wasser eingetaucht, und wieder der Moëllon abgepreßt. Hierauf beginnt die Operation zum dritten, vierten und fünften Male u. s. w. Die Lederstücken werden zwanzigmal und noch öfter benutzt, bis sie vermorschen und zerfallen und durch neue Lederstücke ersetzt werden müssen.

Diejenigen Dégrasfabriken, welche keine rohen Hautstücke (sogenanntes Leimleder), sondern Abschnitzel von fertigem Sämischleder einkaufen, sind sich schon der Tatsache bewußt, daß das fertige Sämischleder infolge seines schwammig porösen Gefüges im Vergleiche mit der rohen Haut das bessere Mittel zur Tranoxydation ist.

Denk geht einen Schritt weiter und verwendet nach einem ihm patentierten Verfahren als Aufsaugestoff für den Rohtran nicht mehr das teure Sämischleder, sondern alaungare Lederabschnitte, die er sich selbst aus Leimleder bereitet. Auch in diesem Falle ist der Fabrikationsgang wie bereits geschildert, und die Lederschnitzel werden viele Male mit Tran gewalkt, oxydiert und ausgepreßt, bis sie zu Grunde gehen und durch neue ersetzt werden müssen.

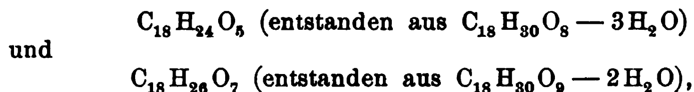
Schill und Seilacher waren die ersten, welche Tran nach Zerstäuben desselben mit Luft bei 120° C. oxydierten und durch Emulsion mit Wasser in Moëllon verwandelten, sich also von einem porösen Aufsaugematerial von großer Oxydationsoberfläche, wie es das Leder ist, unabhängig zu machen suchten. Diese Methode wird in der geschilderten Form nicht mehr angewendet, jedoch entstanden in der Praxis nach ähnlichen Prinzipien neuere Methoden der Moëllonerzeugung, deren technische Einzelheiten noch geheim gehalten werden.

Die Hauptveränderung eines Tranes bei der Sämischledergerbung ist nach den vielseitigen Arbeiten Fahrions über diesen Gegenstand zweifellos eine Oxydation desselben, außerdem eine sehr gleichmäßige Emulsion des oxydierten Tranes mit Wasser. Die Emulsion von oxydiertem Tran mit Wasser, eventuell unter Mitwirkung geringer Mengen korrektiv wirkender Nebenbestand-

teile wird Moëllon genannt. Unter Dégras versteht man zumeist, entgegen dem älteren Sprachgebrauch, die komplizierteren Kompositionen für die Lederschmierung, welche oxydierte Tranprodukte (Moëllon), daneben aber erhebliche Mengen von Talg, Wollfett und anderen festen Fetten enthalten.

Fahrion zeigte, daß in gewissen Transorten neben anderen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren in großen Mengen auch eine ungesättigte Fettsäure mit drei doppelten Bindungen $C_{18}H_{30}O_2$ enthalten ist, welche er Jekorinsäure nannte und welche der Linolensäure isomer ist.

Aus den Oxydationsprodukten des Tranes an der Luft gewann er flüssige Gemische von Mono- und Dioxyjekorinsäure $C_{18}H_{30}O_3$ und $C_{18}H_{30}O_4$, sowie Gemische von festen Oxyjekorinsäure-Anhydriden höherer Oxydationsstufen



$C_{18}H_{24}O_5$ (entstanden aus $C_{18}H_{30}O_8 - 3H_2O$)

und

$C_{18}H_{26}O_7$ (entstanden aus $C_{18}H_{30}O_9 - 2H_2O$),

sowie Andeutungen von noch höheren Oxydationsstufen in mannigfaltigen Lakton- und Anhydridbildungen.

Produkte von ganz gleichen Eigenschaften schied Fahrion aus Weißgerberdégras und französischem Dégras ab. Die Identität dieser Produkte mit Oxyfettsäuren der vorbeschriebenen Art wurde durch Elementaranalysen, durch die Löslichkeitsverhältnisse in Äther und Petroläther, sowie die der Baryumsalze, durch Jodzahlen etc. erwiesen.

Die in oxydiertem Tran, Weißgerberdégras und französischem Moëllon enthaltenen Oxyjekorinsäurederivate sind als die Träger einer Reihe von technischen Eigenschaften anzusehen, welche für die Lederschmierung von Wert sind.

Es mögen wohl in gewissen Transorten vielleicht nicht oder nicht allein die Jekorinsäure, sondern auch andere ungesättigte Tranfettsäuren ein Rolle spielen, als typische Substanzen können die Oxyjekorine zweifellos angesehen werden. Wallenstein hält die Oxyjekorine in Moëllon und Dégras für Triglyceride, vielleicht auch Mono- und Diglyceride, denen vor allem eine hohe Viskosität und Emulsionsfähigkeit zukommt.

Beim Verdünnen von oxydiertem Tran oder Dégras mit Petroleumäther fallen diese Körper noch nicht aus; dagegen bekommt man sie durch Verdünnen mit Talg oder neutralem Knochenöl bereits als leichte, pechige Ausscheidungen.

Charakteristische Ausscheidungen bekommt man erst, wenn

der Glyceridcharakter der Oxyjekorine durch Verseifung zerstört wird.

Die Seifen der am höchsten oxydierten Oxyjekorinsäuren haben bereits so sehr den Charakter gewöhnlicher Fettseifen verloren, daß sie durch Kochsalz nicht mehr aussalzbar sind, und nach dem Ansäuern mit Salzsäure in der Unterlauge braune, klebrige Massen liefern (Jeans Dégragène oder harzartige Substanz oder Böghs Dégrasin).

Die weniger hoch oxydierten Jekorinsäuren sind als Seifen noch durch Kochsalz aussalzbar, sie haben aber mit der vorhergenannten Gruppe die Eigenschaft gemein, in Äther schwer löslich und in Petroleumäther unlöslich zu sein.

Beide Arten Oxyfettsäuren bilden zusammen, wenn sie aus den Gesamtfettsäuren durch Petroleumäther abgeschieden werden, Siemands „Dégrasbildner".

Außerdem gibt es noch Oxyfettsäuren im Dégras von so geringem Oxydationsgrad, daß sie weder durch Aussalzen noch durch Petroleumäther von den unoxydierten Fettsäuren des Moëllons getrennt werden können und nur durch die Elementaranalyse und die Acetylzahlen (Weiß)[1]) angezeigt werden.

Diese Gruppe vernachlässigt man bei der technischen Wertbestimmung zumeist gänzlich und begnügt sich mit der quantitativen Bestimmung der in Petroleumäther unlöslichen Oxyfettsäuren (Dégrasbildner).

Die hochentwickelte Appretierungstechnik des lohgaren und chromgaren Leders (Lederzurichterei) bedarf außer den sehr verschiedenen Tran- und Talgschmieren etc. sehr verschiedene Typen von Moëllon und Dégras, welche in der Ledertechnik ungefähr dasselbe bezwecken, wie die verschiedenen Schlicht- und Appreturpräparate in der Textilindustrie.

Während man unter den Namen oxydierter Tran, Sodoil, Dégras-Extrakt, Moëllon-Essenz wasserfreie Produkte versteht, sind sowohl Moëllon als auch Dégras sehr homogene Emulsionen, die

---

[1]) Weiß hat die Acetylzahlen der Fettsäuren einiger Sorten von Dégras bestimmt und folgende Resultate gefunden:

Fettsäuren aus:	Acetylzahl
Österreichischem Weißgerber-Dégras (von der Schaflederfabrikation herrührend)	44·3
Österreichischem Weißgerber-Dégras (von der Wildlederfabrikation herrührend)	34·9
Belgischem Moëllon (Schaflederfabrikation)	33·7
Moëllon pure	32·7
Moëllon No. I	36·9

ersteren flüssig, die letzteren halbfest, deren spezifische Eigenschaften für die Lederschmierung hauptsächlich auf physikalischem Gebiete liegen. Die Ansprüche des Lederzurichtens sind sehr verschieden, je nachdem naturfarbige oder farbige, feine oder weniger feine Kalbleder, schwere Rindleder, Roßspiegel, Lackleder oder schwarze Chromziegenleder behandelt werden sollen, und es ist nicht gleichgiltig, ob auf „Gewicht“ oder auf „Qualität“ geschmiert werden soll.

Die Unterschiede zwischen einzelnen Moëllon- und Dégrastypen sind so vielseitig und es existieren so viele berechtigte Übergangsstufen in der Herstellungsweise und berechtigte Korrektiv-Zusätze bei der Zusammenstellung, daß ein engherziges Festhalten der Bezeichnungen künstlicher oder natürlicher Dégras, echter Moëllon oder verfälschter Moëllon nicht mehr immer am Platze ist.

An Stelle dieser Engherzigkeit muß die klare Feststellung der tatsächlichen Verhältnisse und die Prüfung auf technische Brauchbarkeit treten.

Der natürliche, d. h. althandwerksmäßig hergestellte Weißgerberdégras ist in vielen Fällen den heutigen Ansprüchen gar nicht mehr genügend, weil er sehr ungleichmäßig ist. Er enthält oft 30—40 % Wasser, ist unsicher in der Anwendung und oft direkt schlecht, indem er die Leder fleckig und dunkel macht. Die Ansprüche, die man an Moëllon und Dégras stellt, sind eben mit der Zeit gewachsen.

Was die großen Dégrasfabriken derzeit fabrizieren, ist meist weder ein ganz natürliches noch ein ganz künstliches Produkt, es entspricht jedoch den verschiedensten Bedürfnissen.

Um für eine hoch entwickelte Ledertechnik brauchbaren Moëllon und Dégras zu erzeugen, müßte mit dem Grundsatze gebrochen werden, daß ein schablonenhaft hergestelltes Erzeugnis für jede Art Leder tauge, und auch mit dem Grundsatze, daß jeder Zusatz eine Verfälschung sei.

Die spezifische, physikalische Wirkung von Moëllon und Dégras bei der Lederschmierung besteht darin, daß diese Fettstoffe ohne erhebliche Schwierigkeit und in großen Mengen in halbfeuchte Häute eindringen und daß sich bei diesem halbfeuchten Zustande der Häute eine sehr gleichmäßige Verteilung der Fettstoffe in den Poren erzeugen läßt.

Außerdem bewirken Moëllon und Dégras einen gewissen vollen Griff des Leders, der mit dem Ausdrucke „mollig“ bezeichnet wird. Moëllon und Dégras sind die besten Konservierungsmittel für Oberleder und sollen gewisse Schmierfehler am Leder,

welche bei einfachen Tran-Talgschmieren leicht eintreten, vermeiden. Sie sollen das Austrocknen, Ausharzen, Ausschlagen, Fleckig- und Schimmeligwerden der Leder vermeiden.

Ein bestimmter Prozentsatz an Oxyfettsäuren (Dégrasbildnern), in einem Moëllon entscheidet für dessen Reinheit und Eignung noch nicht definitiv; ebensowenig ein bestimmter Wassergehalt. Ein kräftiger Moëllon soll mehr wie 10 % Dégrasbildner und nicht mehr als 20 % Wasser enthalten. Ein guter Handelsdégras soll über 5 % Dégrasbildner und nicht mehr als 20 % Wasser enthalten. Für gewisse Zwecke werden aber Extreme bevorzugt, Produkte mit sehr geringem Gehalte an Dégrasbildnern oder mit sehr hohem Wassergehalt.

Die meisten Dégrassorten enthalten unverseifbare Substanzen. Wenn dieselben 1—2 % übersteigen, so rühren sie in den seltensten Fällen vom Tran, sondern meist von Mineralöl, Wollfett oder Harzöl her. In mäßigen Grenzen können diese Stoffe eine günstige Wirkung haben. Der Gehalt an freien Fettsäuren wechselt sehr, und ist nicht gleichgiltig. Nach französischer Methode dargestelltes Moëllon enthält nach Simand 0·49—0·73 % Seife; Weißgerberdégras 3—4 % Seife, auf wasserfreie Substanz berechnet. Der größere Seifengehalt, und der sehr hohe Oxydationsgrad und die Gegenwart von oft 5 % Lederfasern verleihen dem Weißgerberdégras seine vogelleimartige Konsistenz.

Moëllon und Dégras, welches mit Sämischleder hergestellt ist, enthält, wenn es schlecht gereinigt ist, braune Haut- und Membranteile.

Das spezifische Gewicht eines entwässerten Moëllons kann 0·945—0·955 betragen und ist größer als das zu seiner Bereitung verwendeten Trans 0·927—0·930. Moëllon kann nach gehöriger, technischer Vorbereitung aus jedwedem Tran mit hoher Jodzahl hergestellt werden, so z. B. aus Dorsch-, Walfisch-, Robben-, Menhaden-, Sardinen-, Herings- oder Japantran. Eine große Rolle spielen günstige Tranmischungen. Trane, welche viel flüssige Wachse enthalten und deren Jodzahl unter 100 liegt, sind wenig geeignet.

Nach Maschke und Wallenstein muß man von brauchbarem Dégras verlangen:

1. daß er weniger wie 0·05 % Eisen enthält,
2. daß er auf dünnen Platten, im Trockenschrank 10 Stunden bei 100° C. gehalten, nicht firnisartig hart, aber honigartig dick wird,
3. daß er keine erhebliche Neigung besitzt, grobkörnig zu

erstarren, da diese Tendenz zum weißen Ausschlag auf schwarzem Leder führt,

4. daß er, auf feinstes Leder, oder auf feucht abgepreßte Pappe aufgestrichen, ohne Rückstand bei 30° C. in $^1/_2$ bis 1 Stunde ohne erheblichen Rückstand einzieht (Einzugprobe).
5. daß er bei dieser Probe nicht von der vertikal hängenden oder stehenden Pappe abrinnt.

Analyse.

Wasserbestimmung: 5 g Substanz werden mit so viel ausgeglühtem Quarzsand vermischt, daß eine feste und fast trockene Masse entsteht, bei 120° C. getrocknet und gewogen (Jean).

Fahrion[1]) verwirft diese Methode der Wasserbestimmung.

Simand wägt 25 g Dégras in eine mit einem kurzen, als Glasstab zu benutzenden Thermometer tarierte Porzellanschale ein, wägt 50—100 g vorher durch Erhitzen auf 105° C. getrockneten Trans oder fetten Öles hinzu und erwärmt unter Rühren auf dem Drahtnetze auf 105° C., bis keine Dampfblasen mehr entweichen. Der Gewichtsverlust ist Wasser. Der Wassergehalt schwankt bei den Produkten nach französischer Methode zwischen 15 und 25 % und bei Weißgerberdégras zwischen 20 und 40 %.

Nach Weiß[2]) soll die Wasserbestimmung in folgender Weise ausgeführt werden.

In ein 100—120 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen, welches mit einem Uhrglase bedeckt ist, und samt einigen Stückchen gebrannten Tones oder ausgeglühten Bimssteines gewogen ist, werden 2—3 g des Dégras abgewogen, die 5 fache Menge absoluten Alkohols zugesetzt, derselbe vorsichtig am Wasserbade abgedampft, und zuletzt 2 Stunden im Trockenschrank bei 100° C. getrocknet und gewogen. Die erhaltenen Resultate differieren um 0·2 %.

Fett und unlösliche Substanzen. 20 g der Probe werden mit Petroleumäther verdünnt und durch ein, mit einem Baumwollpfropf verschlossenes, vorher getrocknetes und gewogenes Röhrchen filtriert. Die Hauptmenge des Petroläthers wird vom Filtrate abdestilliert, der Rest in eine Schale gebracht, abgedunstet, bei 120° C. getrocknet und gewogen. Zur Bestimmung des ungelösten Anteiles trocknet man das Filterröhrchen bei 120° C.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1893. 524.

[2]) Der Gerber No. 474.

und wägt. Dann äschert man seinen Inhalt in einem Platintiegel ein. Bleibt nur ein unbedeutender Rückstand, so war nur organische Substanz zugegen, ist der Rückstand groß, so wird er gewogen und analysiert (Ton, Kreide, Calciumsulfat etc.).

Asche. Zur Aschenbestimmung verwendet man ca. 5 g. Ist die Asche alkalisch, so extrahiert man sie mit Wasser, filtriert und titriert. Simand wägt 25 g Dégras in einer Platinschale ab, stellt diese auf eine Asbestplatte und erhitzt unter beständigem Umrühren bis zur Vertreibung des Wassers. Man reinigt den Stab mit einem Stückchen Filtrierpapier, wirft dasselbe in den Tran und benutzt es als Docht zum Verbrennen des Fettes. Der Rückstand wird schließlich eingeäschert. Rationell erzeugter Moëllon und Dégras enthält einige Hundertstel Prozente, Weißgerberdégras bis zu 3 % Asche. Eisenoxydhaltige Dégrassorten machen das Leder grau, weshalb die Asche auch auf ihren Gehalt an Eisenoxyd geprüft wird. Simand fand die Wirkung von 0·05 % Eisenoxyd schon sehr auffallend. Doch lassen sich solche Dégras angeblich durch Zusatz von ½ l 1 %iger Oxalsäurelösung auf 100 kg verbessern. Die modern fabriksmäßig hergestellten Produkte sind meist gänzlich eisenfrei. Dagegen ist der sehr unreinlich hergestellte Weißgerberdégras oft infolge seines Eisengehaltes für lohgares Leder gänzlich unbrauchbar.

Die Aschengehalte und die Gehalte an Eisenoxyd in einigen von Simand untersuchten Tranen und Dégrassorten zeigt die folgende Tabelle:

	Aschenmenge %	Darin Einsenoxyd %	Dichte bei 15° C.	Wassergehalt %
Tran	0·254	0·1740	0·9198	—
„	0·232	0·1580	0·9186	—
„	0·068	0·0270	0·9192	—
Transatz davon	0·174	0·1032	—	—
Tran	0·017	0·0047	0·9276	—
„	0·015	0·0050	0·9232	—
Echter Dégras	0·558	0·0502	—	21·0
„ „	0·417	0·0412	—	20·5
Sogenannter oxydierter Tran	1·192	0·1020	—	13·0
Handels-Dégras	0·383	0·0340	—	14·5

Wallenstein empfiehlt folgende Eisenprobe:

Auf ein flaches weißes Porzellanschälchen wird eine Messerspitze voll Tanninpulver gelegt, angehaucht, um es etwas feucht zu machen und dann 2—3 Tropfen Moëllon hinzugegeben. Beim Verreiben des Tannins mit eisenhaltigem Moëllon oder Tran entsteht eine graue, dunkelviolette oder schwarze Färbung.

Mineralsäuren. Reagiert der Dégras stark sauer, so kocht man 25 ccm der Probe mit 200 ccm Wasser, läßt erkalten, trennt die beiden Schichten mittels des Scheidetrichters, ermittelt in einem Teile der wäßrigen Schicht die Natur der Säure (meist Schwefelsäure) und titriert einen anderen aliquoten Teil (50 ccm) mit Natronlauge.

Haut- und Lederfasern. Der Dégras wird wiederholt mit Petroleumäther ausgeschüttelt, der Rückstand, welcher nur Wasser, Sand, Seife und die Lederfasern enthält, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, getrocknet, gewogen, eingeäschert und das Gewicht der Asche vom Gesamtgewichte abgezogen.

Freie Fettsäuren. Man titriert mit Natronlauge und Phenolphtaleïn in ätherisch-alkoholischer Lösung. Das Öl aus Dégras enthält meist 10—25 % freier Fettsäuren.

Unverseifbare Substanz. Die Untersuchung kann nach den S. 261 ff. beschriebenen Verfahren vorgenommen werden.

Harzartige Substanz. (Im wesentlichen Oxyfettsäuren und deren Anhydride.) Die zur Bestimmung des nicht verseifbaren Anteils mit Äther extrahierte Seifenlösung wird zur Verjagung des in Lösung gebliebenen Äthers eingedampft und in der Hitze mit reinem, überschüssigem Kochsalz gefällt. Nach dem Erkalten filtriert man die gefärbte Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Seife in einen Kolben ab und versetzt mit Salzsäure, wodurch sich die harzartige Substanz in Flocken ausscheidet, welche sich beim Kochen vereinigen und an die Wände des Gefäßes anlegen. Man läßt erkalten und bringt die Masse durch Ausschütteln mit Äther, Verdunsten des letzteren und Trocknen in wägbaren Zustand (Jean).

Diese harzähnliche Substanz ist braun und schmilzt bei 65°—67° C. Sie ist verseifbar, aus alkalischer Lösung durch Kochsalz nicht fällbar (Unterschied von den Fetten), unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, jedoch unlöslich in Petroleumäther (Unterschied von Harz).

Simand verfährt zur Bestimmung der Dégrasbildner (im wesentlichen Oxyfettsäuren und deren Anhydride) wie folgt:

20—25 g Dégras, je nach dem Wassergehalte, werden in einem Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Trichter mit 5—6 g festen Ätznatrons, welches in 10 ccm Wasser gelöst wurde, und

50—60 ccm Alkohol verseift. Sodann entfernt man den Trichter, treibt den Alkohol ab, löst die Seife in destilliertem Wasser und scheidet die Fettsäuren mit Salzsäure aus. Man erwärmt, bis die Fettsäuren klar obenauf schwimmen und sich der Dégrasbildner in Klumpen geballt hat, läßt abkühlen und trennt das säurehaltige Wasser von den Fettsäuren. Da dasselbe etwas Dégrasbildner gelöst enthält, neutralisiert man es mit Ammoniak und dampft ab. Man wäscht noch mehrmals durch Auskochen mit Wasser und vereinigt die mit Ammoniak neutralisierten Waschwässer mit der ersten Unterlauge. Der Abdampfrückstand wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert, die ausgefällte, geringe Menge Dégrasbildner abfiltriert, gewaschen, getrocknet und sodann in den Erlenmeyerkolben zurückgebracht, dessen Inhalt man mittlerweile bei 105° C. getrocknet hat. Man extrahiert sodann wiederholt mit 100—120 ccm Petroläther, welcher die Fettsäuren löst und den Dégrasbildner und geringe Mengen von Eiweißstoffen zurückläßt. Der Rückstand wird in der Wärme in Alkohol gelöst und von den Eiweißkörpern abfiltriert. Der Alkohol wird vom Filtrate abdestilliert und der Rückstand als Dégrasbildner gewogen. Die Petroleumätherauszüge können abdestilliert und zur Bestimmung der Menge der Fettsäuren, ihres Schmelzpunktes etc. benutzt werden.[1])

Fahrions Methode zur Bestimmung der petrolätherunlöslichen Oxyfettsäuren ist folgende:

2—8 g Moëllon oder Dégras werden in einer Porzellanschale mit 11 ccm 5%iger, alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade verseift.

Nach vollständiger Verjagung des Alkohols wird die Seife in heißem Wasser gelöst, die Lösung in einen Scheidetrichter gespült, mit Salzsäure zersetzt, nach dem Erkalten mit 25 ccm Petroläther tüchtig durchgeschüttelt und längere Zeit, am besten über Nacht stehen gelassen, bis beide Schichten vollkommen klar sind. Die nicht flüchtigen Fettsäuren befinden sich nunmehr vollständig in der Petrolätherschicht, ein nochmaliges Ausschütteln der sauren, wäßrigen Lösung ist überflüssig. Letztere wird unten abgelassen, die Petrolätherschicht oben abgezogen, wobei die Oxyfettsäuren in Form einer zähen, klebrigen oder klumpigen, oder in manchen Fällen auch flockigen, bezw. pulverigen Masse im Scheidetrichter zurückbleiben und hier mit Petroläther gewaschen werden können.

[1]) Simands Dégrasbildner sind in Petroläther und Benzol unlöslich, in Äther und in angesäuertem Wasser spurenweise, in Alkalien, Alkohol, Eisessig und Anilin leicht löslich.

Ist ihre Menge bedeutend, so können sie bei ihrer Abscheidung nicht oxydierte Fettsäuren einschließen, und empfiehlt es sich daher, sie nochmals in verdünnter Natronlauge oder Ammoniak aufzulösen und ein zweites Mal mit Salzsäure zu zersetzen und mit Petroläther auszuschütteln.

Die vereinigten Petrolätherlösungen enthalten die nicht oxydierten Fettsäuren und die unverseifbaren Substanzen, und können für deren weitere Untersuchung bis zum konstanten Gewicht getrocknet und zurückgestellt werden.

Die im Scheidetrichter zurückgebliebenen Oxyfettsäuren werden in heißem Alkohol gelöst, der Verdunstungsrückstand bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verascht und die Differenz als Oxyfettsäuren in Rechnung genommen.

Wie man sieht, sind Simands Dégrasbildner und Fahrions Oxyfettsäuren durch ihre gleiche Abscheidungsmethode im wesentlichen miteinander identisch.

Jean fand in seiner harzähnlichen Substanz Stickstoff, ebenso fand Simand in seinem Dégrasbildner Stickstoff. Daraus entstand der Glaube, daß dem Stickstoffgehalt dieser Abscheidungen eine wesentliche Bedeutung zukäme. Fahrion wies aber nach daß man 1. selbst aus einem stickstoffreichen Weißgerber-Dégras durch wechselndes Waschen mit Wasser und Extraktion mit Äther stickstofffreien, oxydierten Tran und daraus stickstofffreie Oxyfettsäuren gewinnen könne, 2. daß der von Jean und Simand beobachtete Stickstoffgehalt auf Proteïnsäure $C_8H_{16}N_2O_6$ ($-H_2O$) zurückzuführen sei, welche erst beim Verseifen des Dégras durch Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf die verunreinigenden Lederfasern entstehe.

Oxyfettsäuren finden sich in ganz frischen Tranen gar nicht, und in älteren und dunklen Tranen nur spurenweise; sie entstehen erst durch die oxydierenden Einflüsse der Moëllonerzeugung.

Die Gegenwart fremder Fette, wie Wollfett, Ölsäure, Talg. läßt sich nach Jean vermuten, wenn das spezifische Gewicht des aus dem Dégras extrahierten Öles kleiner als 0·920 ist, weil die Dégras aus Fisch- und Walfischtran eine Dichte von 0·945—0·955 zeigen. Für die Anwesenheit von Talg ist ferner der Schmelzpunkt der Fettsäuren charakteristisch. Die Talgfettsäuren schmelzen erst über 40° C. und erhöhen somit den Schmelzpunkt der Dégrasfettsäuren, indem die Säuren aus Walfischtran bei 24·9° C., die aus Lebertran bei 18·5° C. und die aus japanischem Tran bei 30·8° C. schmelzen.

Mineralöl, Harzöl, Kolophonium, Wollfett findet man in den zurückgestellten Petroleumätherauszügen der Simandschen oder Fahrionschen Methode.

Simand nimmt bei der Untersuchung von komplizierten, zusammengesetzten Dégras außer auf Asche und Wasser Rücksicht auf 1. den Dégrasbildner, 2. Wollfett, 3. Vaselineöl, 4. Harz, Kolophonium.

Zur Bestimmung des Dégrasbildners verfährt Simand wie beim Moëllon, nur extrahiert er die Fettsäuren statt mit Petroläther mit Äther, weil die Wollfettsäuren in diesem auch in der Kälte gelöst bleiben.

Zur sehr rohen Bestimmung des Wollfettes wird die Ätherlösung der Fettsäuren aus 5—6 g Dégras im gewogenen Kolben abgetrieben, der Rückstand mit der anderthalbfachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht, das gewaschene Fett getrocknet und in der 15 fachen Menge kochenden Alkohols gelöst. Beim Erkalten scheiden sich die Essigsäure-Cholesterinester in Kristallen aus. Dieselben werden noch zweimal aus der 15 fachen Menge Alkohol umkristallisiert, in Äther gelöst, der Äther abdestilliert und der Rückstand gewogen. Wollfett liefert im Mittel aus unter sich allerdings sehr stark differierenden Zahlen 34·05 % Cholesterinester.

Ein Gehalt an Wollfett ist überdies nach Simand an der glänzenden Oberfläche des erstarrten Fettes, oder wenn dieses nicht erstarrt, an der glänzenden, nicht kristallinischen Oberfläche der nach dem Verseifen abgeschiedenen Fettsäuren kenntlich. Auch tritt, namentlich beim Reiben auf der Handfläche, der charakteristische Geruch des Wollfettes hervor.

Vaselinöl und Harz. Die alkoholischen Filtrate von den Cholesterinessigestern werden bis auf einen kleinen Rest abdestilliert, der Rückstand mit Ätznatron verseift, die Lösung mit Glycerin oder Alkohol versetzt und mit Petroläther extrahiert, wobei das Vaselinöl in Lösung geht. Die Seifenlösung wird mit Säure zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren werden in Alkohol gelöst. Man bringt die Lösung in einen gewogenen Kolben, treibt den Alkohol ab, wägt den Rückstand und bestimmt den Harzgehalt in einem aliquoten Teile nach Twitchell oder Gladding (vergl. S. 285).

Analysenresultate.

Jean führt folgende Beispiele für die Zusammensetzung von Moëllon und Dégras an:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Wasser	18·90	14·84	12·93	28·90	19·20	5·39	8·90
Asche	0·25	0·13	0·55	0·70	0·07	0·25	1·21
Hautfragmente	0·30	0·30	0·09	0·58	0·27	—	1·59
Öle	69·71	74·65	80·00	66·93	75·66	84·87	72·15
Unverseifbares	6·84	6·05	—	—	—	—	—
Harzartige Substanz	4·00	4·05	5·81	3·52	4·80	9·46	16·15

Simand teilt folgende Analysen mit:

Bezeichnung		Menge des „Dégrasbildner" in Proz.	Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäuren	Seife in Proz.	Lederfasern in Proz. auf wasserhaltig. Moëllon u. Dégras	Wassergehalt in Proz.
Moëllon nach franz. Methode, wasserfrei	1	19·14	18·0—28·5 C.	0·73	0·07	16·5
	2	18·43	28·5—29·0 „	0·49	0·12	20·5
	3	18·10	31·0—31·5 „	0·68	0·18	12·0
Weißgerber-Dégras, wasserfrei	1	20·57	33·5—34·0 C.	3·95	5·7	35·0
	2	18·63	27·5—27·0 „	3·45	5·9	28·0
	3	17·84	28·0—28·5 „	3·00	4·5	30·5

Ein guter, österreichischer Dégras zeigte die folgende Zusammensetzung:

Dégrasbildner	20·05 %
Unlösliche Fettsäuren (Schmelzpunkt v. 33 °C.)	53·39 „
Wasser	16·38 „
Asche	0·22 „
Flüchtige Fettsäuren, Glycerin, Lederfasern	9·96 „

Ein von Fahrion[1]) hergestellter Moëllon und der Tran, welcher zur Herstellung benutzt wurde, zeigten die folgende Zusammensetzung:

	Tran	Moëllon
Säurezahl	20·6	29·6
Jodzahl	193·2	75·4
Unverseifbarer Anteil	0·6 %	1·0 %
Fettsäuren	94·5 „	65·8 „
Oxyfettsäuren	0·7 „	23·0 „
Feste Oxyfettsäuren	0·2 „	7·3 „

Eine Anzahl von Tranen und der daraus hergestellten Moëllonproben, welche von Eitner[2]) untersucht wurden, zeigten die folgende Zusammensetzung:

[1]) Chem.-Ztg. 1893. 524.
[2]) Der Gerber 1893. 257.

	Dichte		Brechungsexponent		In Petroleumäther unlösliche Fettsäuren		Säurezahl		Verseifungszahl		Acetylzahl		Jodzahl	
	ursprünglich Fett	Dégras	ursprünglich Fett	Dégras	ursprgl. Fett	Dégras	ursprgl. Fett	Dégras	ursprünglich Fett	Dégras	ursprünglich Fett	Dégras	ursprgl. Fett	Dégras
	Prozente													
Haitran . . .	0·9158	0·9212	1·4735	1·4752	0·91	1·70	7·04	8·42	157·18	143·16	45·07	45·18	90·0	82·4
Robbentran	0·9258	0·9465	1·4760	1·4790	2·70	14·41	6·12	26·1	193·82	190·49	25·61	47·87	96·5	68·4
Robbentran-Fettsäuren	0·9354	0·9473	—	—	3·00	15·51	—	—	—	—	—	—	—	—
Dorschtran .	0·9274	0·9836	1·4755	1·4780	0·87	19·40	13·58	28·31	187·93	183·41	19·38	28·34	148·0	100·5
Dorschtran-Fettsäuren	0·9375	0·9612	—	—	1·21	18·44	—	—	—	—	—	—	—	—
Waltran . .	0·9270	0·9423	1·4755	1·4758	3·44	6·19	10·61	10·61	190·44	181·52	14·07	22·05	85·0	71·0

Weiß fand für eine Anzahl von Moëllonproben folgende Analysenresultate (S. 436).

F. Wollspickmittel.

Schafwolle wird vor dem Verspinnen mit „Wollspickmitteln", „Wollschmälzölen" eingefettet. Als solche werden fette Öle, Ölsäure und namentlich auch Emulsionen von Öl und Ölsäure mit geringen Mengen Ammoniak oder Soda und Wasser und auch Türkischrotöle und Seifen verwendet. Die fetten Öle sind bei geringwertigen Produkten zum Teil auch durch Mineralöle ersetzt worden.

Gute Wollspickmittel müssen sich beim Waschen wieder leicht entfernen lassen und dürfen daher in erster Linie keine trocknenden Öle oder verharzenden Substanzen enthalten. Die trocknenden Öle können bei längerem Lagern der Ware vor dem Waschen überdies auch leicht Selbstentzündung hervorrufen. Für österreichische Verhältnisse wird ferner verlangt, daß der Flammpunkt von Schmälzölen über 150° C. liegt. Für Öle, welche zwischen 130° und 150° C. flammen, werden höhere Prämien verlangt. Hier sei jedoch erwähnt, daß Mineralöle nicht allein die Feuergefährlichkeit erhöhen.[1]) Diesbezüglich ist auch die in-

[1]) S. Stransky, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 193.

Bestandteile	Wasserfreie, reine Moëllons				Reine Moëllons		Reine Moëllons mit viel Kalkseife		Unsicher, ob reine Moëllons oder oxydierte Trane	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Wasser	0·34	0·82	0·85	0·29	13·19	19·51	18·98	15·33	16·99	9·48
Asche	0·03	0·32	0·04	0·01	0·13	0·22	0·51	0·53	0·08	0·13
In Petroläther lösliche Fettsäuren	71·30	70·87	83·38	75·53	69·68	67·13	63·75	59·72	71·31	72·07
In Petroläther unlösliche Fettsäuren (Dégrasbildner)	17·67	17·53	6·83	14·67	8·98	6·04	7·40	13·06	6·36	9·20
Glycerin, wasserlösliche Fettsäuren und Verlust	10·66	10·46	8·90	9·50	8·02	7·10	9·36	11·16	5·25	9·12

Bestandteile	Moëllons mit Wollfett versetzt. Gangbarste Dégrassorte.					Oxydierte Trane mit Wollfett			Mit Wollfett und Mineralöl versetzte Proben	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Wasser	15·02	18·11	11·56	8·78	15·83	12·78	17·35	8·41	16·44	25·43
Asche	0·09	0·09	0·13	0·06	0·08	0·08	0·05	0·08	0·11	0·04
In Petroläther lösliche Fettsäuren	69·17	69·78	73·40	77·16	69·18	75·20	69·13	83·27	67·53	69·62
In Petroläther unlösliche Fettsäuren (Dégrasbildner)	7·70	6·06	7·83	7·50	7·34	6·12	6·59	3·08	8·17	2·31
Glycerin, wasserlösliche Fettsäuren und Verlust	8·02	5·96	7·58	6·20	7·57	5·82	6·88	5·16	3·75	2·60
Mineralöl	--								12·24	15·16

folge von Oxydationen auftretende Wärmeentwicklung von großem Belang. Was die Selbsterwärmung von Ölen, hervorgerufen durch Oxydation, anbelangt, so wird diese um so größer sein, je ungesättigter die Fettsäuren der Fette sind, welche dem Wollspickmittel zugesetzt wurden. Rinderklauenöl, Talgöl, Schmalzöl, Olivenöl und Ölsäure, welche nebenbei bemerkt die Kratzenbeschläge angreift, werden weniger leicht die Ursache von auftretenden Temperaturerhöhungen bilden, als Rüböl, Cottonöl und Leinöl, welche weitaus leichter oxydabel sind.

Die Temperaturerhöhungen, welche durch Oxydation verschiedener, auf Fasermaterialien (z. B. Baumwolle) verteilter Öle hervorgerufen werden, wurden von Richards,[1]) Kißling,[2]) Mackey[3]) und Lippert[4]) bei verschiedenen Versuchsanordnungen ermittelt.

Hier sei nur der Apparat von Mackey (Fig. 57) zur Ermittlung von Temperaturerhöhungen, hervorgerufen durch Oxydation von auf Baumwolle verteilten Ölen, beschrieben. Derselbe besteht aus einem Metallwasserbad *W* (aus Kupfer, innen verzinnt oder aus emailliertem Eisenblech), welches mit einem Deckel versehen ist, der ein Luftzuführungsrohr *B*, ein Luftabführungsrohr *A* und ein Thermometer *D* eingesetzt enthält. Der aus Drahtgeflecht hergestellte Zylinder *C* dient zur Aufnahme der mit dem zu untersuchenden Öle getränkten Baumwolle. Zur Durchführung des Versuches werden 7 g reiner Baumwolle mit 14 g des Öles auf das beste getränkt und derart in den Drahtzylinder *C* gebracht, daß sie denselben von oben an bis zu $4^1/_2$ Zoll herab erfüllen. Der Quecksilberkörper des Thermometers befindet sich inmitten der geölten Baumwolle. Nun wird das Wasser im Wasserbade zum lebhaften Kochen gebracht, der die Baumwolle enthaltende Zylinder und der Deckel des Apparates eingesetzt und die Temperatur am Thermometer nach Verlauf einer Stunde abgelesen.

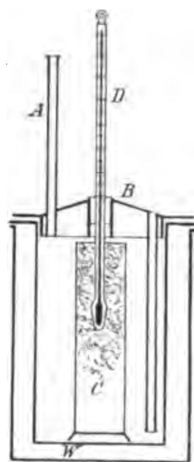


Fig. 57.

Bei feuergefährlichen Ölen steigt das Thermometer bereits nach einer Stunde über 100° C. Sollte die Temperatur schon früher rasch steigen, so empfiehlt es sich, den Versuch zu unterbrechen, da sich sonst die Baumwolle entzünden könnte.

---

[1]) Technolog. Quarterly 1891, 346 nach Journ. Soc. Chem. Ind. 1892. 547.
[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 44.
[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1895. 940 u. 1896. 90.
[4]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1897. 14.

Zu beachten ist, daß kein Wasserdampf aus dem Wasserbade in den Raum gelangt, in welchem die Oxydation vor sich geht.

Die folgende Tabelle von Mackey[1]) enthält die bei einer Anzahl von Ölen mit Hilfe des Apparates erhaltenen Temperaturen.

No.	Öl	Temperatur nach 1 Stunde	Temperatur nach 1 Stunde 15 Minuten	Temperatur nach 1 Stunde 30 Minuten	Maximum
1	Cottonöl	125° C.	242° C.	—	272° C. in 1 St. 15 Min.
2	„	121 „	242 „	282° C.	284 „ „ 1 „ 35 „
3	„	128 „	212 „	225 „	225 „ „ 1 „ 30 „
4	„	124 „	210 „	—	248 „ „ 1 „ 35 „
5	„	116 „	192 „	200 „	200 „ „ 1 „ 30 „
6	„	118 „	191 „	202 „	202 „ „ 1 „ 30 „
7	„	117 „	190 „	194 „	194 „ „ 1 „ 30 „
8	„	112 „	177 „	204 „	211 „ „ 1 „ 45 „
9	Olivenölfettsäuren	114 „	177 „	—	196 „ „ 1 „ 25 „
10	„	105 „	165 „	—	293 „ „ 1 „ 55 „
11	„	102 „	135 „	208 „	226 „ „ 1 „ 45 „
12	Weißes austral. Oleïn . .	103 „	115 „	191 „	230 „ „ 1 „ 45 „
13	Olivenöl (mit circa 1 % freiem Fett)	98 „	102 „	104 „	241 „ „ 3 „ 25 „
14	Oleïn	98 „	101 „	102 „	110 „ „ 2 „ 8 „
15	97 %iges Oleïn	98 „	100 „	102 „	172 „ „ 3 „ 15 „
16	Belgisches Oleïn	98 „	99 „	100 „	173 „ „ 3 „ 16 „
17	Olivenöl (neutral)	98 „	100 „	101 „	235 „ „ 5 „ 15 „
18	„ „	97 „	100 „	101 „	228 „ „ 4 „ 30 „
19	„ „	97 „	—	101 „	235 „ „ 4 „ 55 „

Ganz besonders leicht zur Selbsterwärmung durch Oxydation geneigt sind gekochte Leinöle und insbesondere Firnisse.

Außer von der Zusammensetzung des Öles (resp. seinem Gehalte an mehr oder weniger ungesättigten Fettsäuren) hängt die durch Oxydation bedingte Selbsterwärmung noch von der der Einwirkung der Luft gebotenen Oberfläche, von der Struktur und Art des Fasermaterials, von dem Schutze gegen Wärmeausstrahlung und von dem Einflusse des Lichtes ab. Am meisten wird die Wärmeentwicklung gefördert bei Seidenmaterial, weniger bei Wolle, dann folgen der Reihe nach Baumwolle, Jute und Hanf.

Neben der Prüfung eines Öles betreffs seiner Neigung zur

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1896. 91.

Selbsterwärmung durch Oxydation ist noch die Bestimmung des Flammpunktes (S. 374) und die Ermittlung des Gehaltes an unverseifbaren Bestandteilen (S. 252) zur Begutachtung von Wollspickölen unerläßlich. Durch den oft niederen Flammpunkt und durch die Schnelligkeit, mit der sich ein einmal entstandener Brand ausbreitet, wenn mineralölreiche Mischungen zur Verwendung gelangen, wird die Feuergefährlichkeit der Spicköle durch einen hohen Mineralölgehalt oft wesentlich erhöht. Nach den Erfahrungen von Richards kann Rinderklauenöl und Schmalzöl ohne Gefahr mit bis zu 50—60 % Mineralöl gemischt werden, während Cottonöl nur bis zu 25 % Mineralöl zugesetzt erhalten darf.

Nach Morawski[1]) haben sich auch die aus den Walkwässern gewonnenen Walkfette als brauchbare Spickmittel erwiesen. Der Zusatz von Mineralölen zu solchen Wollspickölen wird durch den Umstand begünstigt, daß sich noch 80 T. Mineralöl mit nur 10 T. Ölsäure und 10 T. einer halbprozentigen Sodalösung sehr gut emulsionieren, doch muß bemerkt werden, daß ein größerer Mineralöl- oder auch Harzölgehalt in derartigen Ölen auch häufig die Ursache von Flecken in den Tuchen ist (Morawski).

Die chemische Analyse solcher Schmälzmittel wird nach den für die Fette und Seifen verwendeten, allgemeinen Methoden durchgeführt. Man bestimmt den Gehalt an Natron, beziehungsweise an Soda und Ammoniak (das letztere wie im Türkischrotöl) und prüft das mit Säure abgeschiedene Gesamtfett auf freie Fettsäuren, Neutralfett, Mineralöl, Harzöl etc. Gummi- oder leimartige Substanzen, welche zur Beförderung der Emulsionierung zuweilen zugesetzt werden, lassen sich mit Alkohol ausfällen.

Über die Natur des Fettes geben die quantitativen Reaktionen Aufschluß.

Horwitz[2]) fand ein Präparat zusammengesetzt aus:

Fett	14·16	T.
Soda	0·91	„
Ammoniak	0·32	„
Wasser	84·45	„

Die Untersuchung eines anderen Öles ergab nach Morawski:

Wasser	76·67	%
Öl	20·86	„

[1]) Mitt. d. Technol. Gewerbe-Museums in Wien 1888. 2. 14.
[2]) Dinglers Polytechn. Journ. 271. 29.

Gummiartige Substanz . .	0·72 %
Natronseife, wasserfrei . .	0·91 „
Unlösliches und Verlust .	0·84 „

Die gummiartige Substanz dürfte aus einer Abkochung von Karragheen gewonnen worden sein.

Fuchs und Schiff fanden die Zusammensetzung eines Spicköles, welches eine bräunlich-gelbe, zähflüssige Masse darstellte, wie folgt:

Asche	0·05 %
Ammoniak	1·6 „
Fettsäuren (an Ammoniak gebunden) .	69·6 „
Neutralfett (Rüböl)	10·8 „
Unverseifbarer Anteil	1·5 „
Wasser	16·5 „

Die an Ammoniak gebundenen Fettsäuren besaßen eine Säurezahl 201 und eine Jodzahl 87 und bestanden daher aus Elaïn, und das Neutralfett wurde durch die Verseifungszahl 179 und die Jodzahl 104 als Rüböl erkannt.

G. Speisefette.

Die Zahl der zur Ernährung verwendeten Fette und Öle ist eine sehr große. Von Fetten tierischen Ursprunges kommen namentlich Butterfett, Rindertalg und Schweinefett in Betracht, doch finden auch Gänsefett und andere Fette Verwendung.

Ein großer Teil der vegetabilischen Öle, und zwar vornehmlich Öle der ersten Pressung, wird zu Speiseölen verwendet. So namentlich Olivenöl, Sesamöl, Baumwollsamenöl, Erdnußöl, Bucheckernöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Nußöl und Leindotteröl. Es ist namentlich in letzterer Zeit gelungen, saure oder scharf schmeckende Öle durch geeignete Raffination brauchbar zu machen.

Einen großen Aufschwung hat ferner die Fabrikation von Pflanzenbutter aus Kokosöl genommen.

Vom sanitären Standpunkte aus kann der Ersatz der billigeren Sorten der tierischen Fette durch Pflanzenfette nur gewünscht werden, da die Gefahr besteht, daß zur Bereitung der ersteren Fett von kranken Tieren verwendet wird, welches nachgewiesenermaßen tierische Parasiten, somit Krankheitserreger enthalten kann.[1])

[1]) Vergl. Sell, Arbeiten aus dem Kais. Reichsgesundheitsamt I. 494.

Die Frage der Verdaulichkeit der in den Verkehr gebrachten billigeren Ersatzfette hat zuerst Adolf Mayer studiert.[1]) Er hat durch Verdauungsversuche gefunden, daß die Verdaulichkeit für Butter und für Margarine, die damals vorwiegend aus emulgiertem Oleomargarin bestand, nahezu gleich groß ist. Zu demselben Ergebnis sind Hultgren und Landergren,[2]) Kienzl[3]) u. a. gekommen.

Lührig[4]) hat mit den verschiedensten, billigen Ersatzfetten Verdauungsversuche ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

1. Butter und Margarine verhalten sich bezüglich des Grades ihrer Verdaulichkeit völlig gleich. (Lührig hat zu seinen Versuchen Margarine verwendet, welche auch vegetabilische Fette enthielt, so wie sie jetzt hergestellt wird.)
2. Palmin, ein raffiniertes Kokosfett, ist ebenso vollständig verdaulich wie Butter und Margarine.
3. Kunstspeisefett ist gleich gut verdaulich wie Schweinefett.

Da König[5]) angibt, daß Naturbutter leichter verdaulich ist als Margarine, weil erstere leichter verseifbar und emulgierbar ist, hat Lührig[6]) die Verseifungsgeschwindigkeit von Butter, Margarine, Schweinefett, Baumwollsamenöl, Sesamöl und Kokosfett bestimmt und sie für alle diese Fette gleich groß gefunden. Wenn also die Verseifungsgeschwindigkeit wirklich ein Maß für die Resorbierbarkeit ist, so sind alle diese Fette auch gleich leicht verdaulich.

Eine Einteilung der Speisefette könnte erfolgen in Speiseöle, ferner in Buttersurrogate und Schmalzsurrogate.[7])

Bei der Untersuchung der Speisefette ist neben dem Nachweis von Verfälschungen das Augenmerk auf die Genießbarkeit zu richten. Ungenießbar sind verunreinigte, ekelerregend aussehende, von Schimmelpilzen durchzogene Fette. Ranzige Fette sind stets minderwertig, können aber unter Umständen noch zu Genuß-

---

[1]) Landwirtschaftl. Versuchsstation 1883. 29. 215—232.

[2]) Skand. Arch. f. Physiologie 1891; Lührig, Zeitschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1899. 770.

[3]) Österr. Chem.-Ztg. 1898. 1. 198.

[4]) Zeitschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1899. 484, 622, 769; 1900. 73.

[5]) Chemie d. menschl. Nahr.- u. Genußm., III. Aufl., 1893. II. 306.

[6]) Chem.-Ztg. 1900. 646.

[7]) Möllinger, Chem.-Ztg. 1892. 726. Die Eigenschaften der auch als Speiseöle verwendeten, fetten Öle sind in Kap. XII, diejenigen der Buttersurrogate unter „Butterfett“ und Margarine“, und die der Schmalzsurrogate unter „Kunstspeisefett“ besprochen.

zwecken verwendet werden. Zur Beurteilung des Grades der Ranzigkeit beschränkte man sich früher darauf, den Gehalt der Fette an freien Fettsäuren zu bestimmen, man gab diesen in „Ranziditätsgraden“ an, welche die Anzahl Kubikcentimeter Normalalkali ausdrückten, die zur Neutralisation von 100 g Fett erforderlich sind, und setzte dann gewisse Grenzen fest, jenseits deren ein Fett ungenießbar sein sollte. Nach Stockmeier[1]) z. B. ist eine Butter mit mehr als 8 Ranziditätsgraden zu beanstanden. Mansfeld[2]) bezeichnet eine Butter mit 8 Ranziditätsgraden als „stark ranzig“, eine solche mit 10 als „ungenießbar“. Nach den Beschlüssen der Jahresversammlung des Vereines der schweizer analytischen Chemiker in Zürich[3]) ist eine Butter als „ranzig“ zu bezeichnen, wenn sie ranzig riecht und schmeckt und mehr als 10 Ranziditätsgrade besitzt. Halenke, sowie auch Schweißinger[4]) haben jedoch gefunden, daß Butter mit weit höherem Säuregehalte noch wohlschmeckend sein kann, wogegen Besana[5]) und andere mit Recht den Gehalt an freier Säure überhaupt nicht für proportional mit dem Ranziditätsgrade ansehen, weil Butter mit niedriger Säurezahl schon stark ranzig schmecken kann (s. auch „Butter“ und „Eigenschaften der Fette und Öle“).

Ein hoher Gehalt an freien Fettsäuren kann auch von der Herstellungsweise herrühren; Fette, die z. B. in Dampffässern unter Druck ausgeschmolzen werden, zeigen höhere Säurezahlen, als wenn sie über freiem Feuer oder im Wasserbade ausgeschmolzen werden. Ranzige Fette mit hoher Säurezahl können auch durch Behandeln mit Alkalien auf eine niedrige Säurezahl gebracht werden und trotzdem ranzig riechen und schmecken und ungenießbar sein.

Es werden also in letzter Linie stets Geruch und Geschmack darüber zu entscheiden haben, ob ein Fett so stark ranzig ist, daß es ungenießbar ist. Statt der Bezeichnung „Ranziditätsgrad“ wendet man jetzt auch allgemein die bessere Bezeichnung „Säuregrad“ an.

Zum Nachweis, ob ein Fett überhaupt ranzig ist oder nicht, prüft Schmid[6]) auf die durch Oxydation des Glycerins entstehenden Aldehyde und Ketone. Er destilliert das Fett mit Wasserdampf ab und fängt das Destillat in einem Kolben auf,

---

[1]) Vierteljahrsschrift d. Nahr.- u. Genußm. 1889. 428.
[2]) Chem.-Ztg. 1894. 764.
[3]) Chem.-Ztg. 1894. 1480.
[4]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1890. 696.
[5]) Chem.-Ztg. 1891. 15. 410.
[6]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1898. 301.

in dem sich eine 1 % ige Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin befindet. Bei frischen Fetten tritt höchstens eine schwache, gelbe Färbung auf, bei ranzigen Fetten tritt eine starke, gelbe bis gelbbraune Färbung auf.

Alkalische Silberlösung (zweckmäßig eine 10 % ige Silbernitratlösung in Ammoniak vom spez. Gew. 0·92, welche mit dem gleichen Volumen 10 % iger Natronlauge vermischt wurde) wird durch Aldehyde reduziert.

Mit Hilfe von fuchsinschwefliger Säure kann der Nachweis der Aldehyde gleichfalls geführt werden. Schmid empfiehlt, hierzu eine 1 % ige Schwefligsäurelösung, welche mit dem gleichen Volumen einer Fuchsinlösung 1 : 1000 gemischt wurde, zu verwenden. Kolorimetrisch kann mit diesem Reagens auch der Gehalt an Aldehyden quantitativ ermittelt werden.

Mayrhofer[1]) hat versucht, die Menge der mit Wasserdampf flüchtigen, reduzierenden Körper in ranzigen Fetten mit Hilfe von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung quantitativ auf titrimetrischem Wege zu bestimmen.

Zur Beurteilung der Verdorbenheit von Fetten empfiehlt Schmid:

1. Die Bestimmung des Säuregrades.
2. Die Bestimmung der Aldehyde.
3. Die Bestimmung der Oxyfettsäuren mit Hilfe der Acetylzahl nach Benedikt und Ulzer.
4. Die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren und Ester derselben nach Amthor[2]) und
5. Die Prüfung auf Schimmelpilze.

H. Ölsamen und Ölkuchen.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes von Ölsamen oder Ölkuchen wird eine größere Probe, im Gewichte von mindestens 100 g, in einer Kaffeemühle fein zerkleinert und dann in einem der S. 81 ff. beschriebenen Extraktionsapparate mit Äther oder Petroleumäther extrahiert.

Bei Anwendung von Äther ist es notwendig, das zu extrahierende Material vorher zu trocknen, den Äther durch Schütteln mit Wasser von Alkohol zu befreien, mit Chlorcalcium zu schütteln,

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. 552.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1899. 16.

zu destillieren und endlich mit Natrium zu behandeln. Wasserhaltige Ölsamen oder Ölkuchen geben zuweilen auch Nichtfette an Äther ab.

Das Trocknen von Materialien, welche trocknende Öle enthalten, namentlich von Leinsamen und Leinkuchen, muß mit besonderer Vorsicht geschehen, indem diese Öle bei Anwendung zu hoher Temperaturen oder zu langem Erwärmen unlöslich werden. So fand Klopsch,[1]) daß ein 3 Stunden bei 94°—96° C. im Wassertrockenkasten getrocknetes Leinkuchenfett 8·97 % Fett lieferte, während nach der sechsstündigen Trocknung bei 110° C. nur 8·55 % und nach zwölfstündiger Trocknung bei 94°—96° C. nur 7·89 % Fett extrahiert werden konnten.

Klopsch schlägt deshalb vor, das gepulverte Material nur durch 3 Stunden im Wassertrockenkasten zu erwärmen. Bäßler[2]) trocknet im Vakuum über Schwefelsäure oder im Wasserstoffstrom, rektifiziert den Äther über Natrium und verschließt das Kühlrohr des Ätherextraktionsapparates mit einem Chlorcalciumrohr. Wrampelmeyer[3]) trocknet 3 g des zur Extraktion bestimmten Materiales in den zur Extraktion bestimmten Hülsen eine Stunde bei der Temperatur des siedenden Wassers im Leuchtgasstrom.

Zu hoch getrocknete Proben geben harzartige, braune Auszüge. Die Analyse ist nur dann richtig, wenn der Extrakt wie frisches Leinöl aussieht.

Bei Anwendung von Petroleumäther ist nach Nördlinger[4]) das vorhergehende Trocknen überflüssig.

Angaben über den Ölgehalt von Samen und Ölkuchen finden sich in der Literatur reichlich vor. Aus denselben sollen nur die von Nördlinger ermittelten Daten hervorgehoben werden, weil sie interessante Aufschlüsse über das Verhältnis des Gesamtfettes zu den freien Fettsäuren geben. Die freien Fettsäuren sind auf Ölsäure berechnet.

Saatgattung	100 T. Saat enthalten		100 T. Gesamtfett enthalten freie Fettsäuaen
	freie Fettsäuren	Gesamtfett	
Rübsen (Brassica rapa)	0·42	37·75	1·10
Kohlreps (Brassica campestris) . . .	0·32	41·22	0·77
Mohn (Papaver somniferum)	3·20	46·90	6·66

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888. 27. 452.
[2]) Landwirtschaftl. Versuchsstation 1888. 25. 341.
[3]) Landwirtschaftl. Versuchsstation 36. 287.
[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889. 183 und 190. 6.

Saatgattung	100 T. Saat enthalten		100 T. Gesamtfett enthalten freie Fettsäuren
	freie Fettsäuren	Gesamtfett	
Erdnüsse a) Kerne	1·91	46·09	4·15
„ b) Hülsen	1·91	4·43	43·10
Sesam	2·21	51·59	4·59
Ricinus	1·21	46·32	2·52
Palmkerne (mit durchschnittlich 6 % Hülsen)	4·19	49·16	8·53
Koprah	2·98	67·40	4·42

Ölkuchen	100 T. enthalten		100 T. Gesamtfett enthalten freie Fettsäuren
	freie Fettsäuren	Gesamtfett	
Rübsen	0·93	8·81	10·55
Mohn	5·66	9·63	58·89
Erdnuß	1·42	7·65	18·62
Sesam	6·15	15·44	40·29
Palmkerne	1·47	10·39	14·28
Kokosnuß	1·31	13·11	10·51
Lein	0·75	8·81	9·75
Ricinus	1·27	6·53	20·07

Diesen sehr hohen Gehalten an freien Fettsäuren gegenüber ergaben nach Dyer[1]) 100 Proben von Ölkuchen im Durchschnitt nur 6·3 % freier Fettsäuren, berechnet auf das Fett. Gute Proben zeigten durchschnittlich 3 %, alte, verfälschte und zersetzte Proben durchschnittlich 20 %. Bei den letzten Berechnungen, welche die Prozentgehalte in Leinölsäure ausgedrückt enthalten, ist das Molekulargewicht 280 zu Grunde gelegt.

Vollständige Durchschnitts-Analysen von Ölkuchen zeigt die folgende Tabelle (S. 446).[2])

Das Verhältnis von Gesamtfett und Fettsäuren in Extraktionsmehlen ist nach Nördlinger dasselbe wie in dem extrahierten Fett. Die Öle erster Pressung enthalten weit weniger Säure als das Gesamtfett in den Samen, somit bleiben mehr freie Säuren in den Kuchen zurück. Die Öle zweiter und dritter Pressung sind säurereicher, doch bleibt ein großer Teil der freien Säuren in den Fettkuchen zurück.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1893. 70; nach Journ. Soc. Chem. Ind.

[2]) Kornauth, Mitt. d. chem.-techn. Vers.-Anst. f. Rübenzucker-Ind. i. d. österr.-ung. Monarchie.

	Wasser Proz.	Rohprotein Proz.	Rohfett Proz.	Stickstofffreie Extraktstoffe Proz.	Rohfaser Proz.	Asche Proz.
Baumwollsamenkuchen aus geschälten Samen	11·2	38·8	13·7	19·5	9·2	7·6
Baumwollsamenkuchen aus ungeschälten Samen	11·3	23·6	6·1	30·5	22·1	6·4
Rapskuchen	11·34	23·87	7·38	21·44	7·40	5·85
Rübsenkuchen	12·43	28·31	10·95	24·52	16·79	7·27
Leinkuchen	12·2	29·5	9·9	30·8	9·7	7·9
Leindotterkuchen	11·8	33·1	9·2	27·4	11·6	6·9
Erdnußkuchen aus ungeschälten Samen	9·8	31·0	8·6	21·0	22·7	6·9
Erdnußkuchen aus geschälten Samen	10·2	44·4	8·0	36·4	5·4	5·6
Mohnkuchen	11·5	31·9	11·5	22·5	11·5	11·1
Sesamkuchen	11·1	36·6	11·9	22·4	8·1	9·9
Sonnenblumenkuchen	10·3	37·3	8·4	26·0	9·9	8·1
Palmkernkuchen	10·5	15·9	8·0	39·3	20·4	5·9
Kokosnußkuchen	9·4	20·2	12·5	38·5	14·2	5·2
Hanfkuchen	15·14	27·56	7·11	23·13	19·20	7·86
Kapokkuchen	13·3	26·3	5·8	19·9	28·20	6·5
Kandlenußkuchen	7·7	52·9	10·6	16·3	4·0	8·5
Nigerkuchen	11·5	33·1	4·1	43·3 (zusammen)		8·0
Madiakuchen	11·2	31·6	15·0	9·8	25·7	6·7
Buchenkernkuchen aus ungeschälten Kernen	12·5	37·1	7·5	29·7	5·5	7·7

Beispiel:

100 kg Mohn gaben extrahiert 46·9 kg Öl mit 3·2 kg freien Fettsäuren

100 kg Mohn gaben gepreßt { 39·0 kg Speiseöl mit 0·75 kg freien Fettsäuren
{ 2·5 „ techn. Öl „ 0·38 „ „ „

Summe 41·5 kg Öl mit 1·13 kg freien Fettsäuren
In den Kuchen verbleiben 5·4 „ „ „ 2·07 „ „ „

Somit enthält das Extraktöl 6·82, das Speiseöl 1·92, das technische Öl 15·37 und das Ölkuchenfett 38·32 % freie Fettsäuren.

Die Bestimmung des Säuregehaltes der Fettsamen (durch Titration des extrahierten Öles mit Kalilauge) ist somit von Bedeutung für die Beurteilung der Qualität von Fett und Kuchen. Beim Preßverfahren ist die Fabrikation in der Weise zu regeln, daß, wenn ein gewisser Säuregehalt des Produktes nicht überschritten werden soll, säurereiche Saaten weniger stark gepreßt werden, als säureärmere.

Außer durch die mikroskopische Prüfung kann man durch Bestimmung des Säuregehaltes des extrahierten Fettes entscheiden, ob Preßkuchenmehl oder Extraktionsmehl vorliegt. Die Säurebestimmung von Ölen wird auch bei der Entscheidung der Frage, ob Extraktionsöl oder gepreßtes Öl vorliegt, Anhaltspunkte geben, indem Extraktionsöle in ihrer Zusammensetzung dem in der Saat enthaltenen Öl entsprechen und im allgemeinen mehr Säure enthalten, als die Öle erster Pressung, aber nur $^1/_4$—$^1/_2$ des Säuregehaltes der „technischen Öle“ (Öle zweiter und dritter Pressung) aufweisen.

J. Untersuchung des Glycerins.

Man unterscheidet im Handel Rohglycerine und gereinigte Glycerine.

Die drei Hauptsorten der Rohglycerine sind:[1])

1. Die Saponifikations-Glycerine: Sie bilden ein Nebenprodukt der Kalkverseifung bei der Stearinfabrikation, zeigen 24°, 26°, 28° oder 30° Bé, sind hellgelb bis dunkelbraun und haben rein süßen Geschmack. Sie sollen ferner bei einer Konzentration von 28° Bé nicht mehr als 0·5 % Asche enthalten, mit Bleiessig einen nur unbedeutenden, sich langsam absetzenden Niederschlag liefern und in mäßiger Konzentration mit Salzsäure keine Trübung geben. Gutes Saponifikat-Glycerin von 28° Bé siedet, im Kölbchen mit Rückflußkühler nach Gerlach geprüft, konstant nahe bei 138° C. Der Glyceringehalt liegt in der Nähe von 90 %.

2. Die Destillations-Glycerine, von der Schwefelsäureverseifung herstammend, haben eine hellgelbe Farbe, einen scharfen, adstringierenden Geschmack, riechen, zwischen den Händen zerrieben, unangenehm und geben bis zu 3·5 % Asche. Bleiessig

---

[1]) Filsinger, Chem.-Ztg. 1890. 14. 1729.

gibt einen sehr voluminösen Niederschlag, Salzsäure eine weißliche Trübung, beim Erhitzen ölartige, schwärzliche Abscheidungen. Der Siedepunkt des Glycerins von 28° Bé übersteigt selten 125° C., ist aber oft niedriger. Der durchschnittliche Glyceringehalt liegt bei 85 %.

3. Die Laugenglycerine haben sehr verschiedene Zusammensetzung: Sie enthalten hauptsächlich Kochsalz, ferner häufig Ätznatron, kohlensaures Natron, Schwefelnatrium, Rhodannatrium, Natriumhyposulfit und öfters auch Leim, etwas Fett- und Harzsäuren, Eiweißkörper und Kohlenwasserstoffe (aus Benzinknochenfett). Gute Seifenglycerine sind schwach gelbbraun bis rötlichbraun, enthalten 80—82 % Glycerin, 10 % Asche und 8—10 % Wasser und organische Verunreinigungen. Sie unterscheiden sich von den Saponifikationsglycerinen und von Destillationsglycerinen durch ihren hohen Kochsalz- und auch Aschengehalt und durch das hohe, spezifische Gewicht (bei guten Sorten 1·3).

Die wichtigsten Handelssorten des gereinigten Glycerins sind:

1. Chemisch reines Glycerin. Dasselbe ist farblos und geruchlos und enthält meist noch 6—10 % Wasser, jedoch kommt unter dem Namen „kristallisirtes Glycerin" auch ein nahezu wasserfreies Präparat in den Handel, welches bei mittlerer Temperatur fest ist. Das chemisch reine Glycerin darf beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Alkohol keinen Äthergeruch und mit essigsaurem Kalk keinen Niederschlag geben.

2. Dynamitglycerin. Dasselbe zeigt 30° Bé, soll kalkfrei sein und darf mit Silberlösung nur eine schwache, mit Bleiacetat keine Trübung geben. Seine Farbe ist gelblich.

3. Kalkfreies, weißes, destilliertes Glycerin ist farblos, jedoch nicht ganz so rein wie Dynamitglycerin.

Außerdem finden sich im Handel:

Kalkfreies, gelbes Glycerin — dasselbe unterscheidet sich vom Dynamitglycerin durch sein geringeres, spezifisches Gewicht, welches 28° Bé entspricht,

und

die Rückstände von der Glycerindestillation.

Die letzteren dienen zur Fabrikation von Stiefelwichse und enthalten neben wechselnden Mengen Glycerin noch Teer, Kalksalze etc.

Ob ein Glycerin destilliert ist oder nicht, erkennt man am Aschengehalt, welcher bei destilliertem Glycerin meist kleiner als 0·1 % ist, höchstens aber 0·2 % erreicht.

1. Qualitative Untersuchung des Glycerins.

Kalk. Kalk ist im Rohglycerin häufig in Form kleiner Mengen fettsauren Kalkes vorhanden, welche bei der Verseifung mit Kalk in Lösung gegangen sind. Er gibt sich durch eine Trübung zu erkennen, die beim Versetzen der verdünnten Probe mit oxalsaurem Ammon eintritt.

Eisenverbindungen. Dieselben werden mit gelbem und rotem Blutlaugensalz und Rhodankalium nachgewiesen.

Arsenige Säure. Die gewöhnlichen Handelsglycerine enthalten aus der Schwefelsäure stammende, arsenige Säure (Jahn, Ritsert) und sind deshalb für die pharmazeutische Verwendung unbrauchbar, doch wird speziell für diesen Zweck arsenfreies Glycerin dargestellt. Die Gegenwart derselben soll auch durch die sogenannte Silberprobe erkannt werden.

Silberprobe. In der deutschen Pharmakopöe mit der Wirksamkeit vom 1. Januar 1891 findet sich folgende von Ritsert empfohlene Prüfungsmethode auf Glycerin:

1 ccm Glycerin mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit soll zum Sieden erhitzt und in die siedende Flüssigkeit 3 Tropfen einer $5\,^0/_0$ igen Silbernitratlösung getröpfelt werden, wobei die Flüssigkeit innerhalb 5 Minuten weder gefärbt noch irgendwie verändert werden darf.

Nach Heller,[1] Lüttke,[2] Jaffé[3] u. a. ist die Probe, welche vornehmlich die Gegenwart von arseniger Säure anzeigen soll, vollständig wertlos. Jaffé hat gezeigt, daß jedes Glycerin die Probe aushält, wenn man einen Überschuß von Ammoniak anwendet, und zwar auch dann, wenn es arsenige Säure, Akroleïn oder Ameisensäure enthält. Dagegen gibt auch reines Glycerin reichliche Silberausscheidung, wenn man mit nur wenigen Tropfen Ammoniak erhitzt.

Nach den Arbeiten der deutschen Pharmakopöekommission[4]) soll die Probe in folgender, geänderter Form angewendet werden:

Eine Mischung von 1 ccm Glycerin und 1 ccm Ammoniak wird bis zum beginnenden Aufwallen, jedoch nicht über 60^0 C. erhitzt, sodann die Flamme entfernt, und 3 Tropfen Silbernitratlösung zugefügt. Innerhalb 5 Minuten darf weder eine Färbung noch eine braunschwarze Ausscheidung erfolgen.

---

1) Seifenfabr. 1890. 587.
2) Apoth.-Ztg. 1890. 692; ibid. 1891. 6. 263.
3) Chem.-Ztg. 1890. 14. 1493.
4) Apoth.-Ztg. 1893. 8. 618; durch Chem.-Ztg. Rep. 1894. 8.

Welmans[1]) vermutet, daß die Silberprobe bedingt wird durch das Vorhandensein einer esterartigen Verbindung, deren eine Komponente Buttersäure und die andere ein Aldehydalkohol ist, nachdem E. Fischer durch schwache Oxydation des Glycerins mit Soda und Brom zu einem Produkte gelangt ist, das ein Gemisch von einem Aldehydalkohol und einem Ketonalkohol darstellt, und welches er Glycerose nannte.

Am besten erfolgt der Nachweis der arsenigen Säure nach Vulpius[2]) mittels der sehr empfindlichen Gutzeitschen Reaktion in folgender Weise:

2 ccm Glycerin werden in einem Reagensrohr mit 3 ccm offizineller Salzsäure und einem Stückchen Zink versetzt. In den oberen Teil des Rohres schiebt man einen Baumwollpfropf lose ein und bedeckt die Mündung mit einem Stückchen Filtrierpapier, welches man mit einer 50 % igen Silbernitratlösung befeuchtet hat. Es darf nach 10 Minuten kein gelber Fleck entstehen.

Nagelwort[3]) führt an, daß sogar die Filtrierpapiersorte von Einfluß auf diese Probe ist, und empfiehlt, das Arsenwasserstoffgas über gepulvertes, in einer U-Röhre zwischen Baumwollpfropfen befindliches Silbernitrat zu leiten.

Sollte die zu untersuchende Probe Sulfide enthalten, so wären dieselben durch Kochen mit etwas Wasserstoffsuperoxydlösung zu oxydieren. Der Überschuß des Wasserstoffsuperoxydes muß vor der Ausführung der Gutzeitschen Reaktion durch Kochen zerstört werden.

Bleiverbindungen. Sie stammen aus der Schwefelsäure und können durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die verdünnte, wäßrige, mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzte Glycerinlösung nachgewiesen werden.

Chlor. Einige Kubikcentimeter der Probe werden mit Wasser verdünnt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure mit Silbernitratlösung versetzt.

Sulfate. Auf die Gegenwart derselben wird in der wäßrigen Lösung nach Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure mit Chlorbaryumlösung geprüft.

Sulfide, Sulfite, Hyposulfite.[4]) Ein Gehalt der Seifenglycerine an Sulfiden, Sulfiten und Hyposulfiten entwertet dieselben sehr. Zur Prüfung auf Sulfide wird etwas der Glycerinlösung (1 : 10), welche vorerst bei 60°—70° C. mit 2—3 % Blut-

---

[1]) Pharm. Ztg. 1894. 39. 774.
[2]) Apoth.-Ztg. 4. 389.
[3]) Pharm. Rundschau 1894. 109.
[4]) Ferrier, Chem.-Ztg. 1892. 16. 1840.

kohle behandelt und filtriert wurde, auf mit Bleinitratlösung getränktes Papier gebracht; $^1/_{1000}$ Teil Sulfide wird noch durch das Entstehen eines mehr oder weniger gelben Fleckes erkannt.

Zur Prüfung auf Sulfite und Hyposulfite wird eine Probe der Lösung mit einigen Kubikcentimetern Chlorbaryumlösung versetzt und filtriert, wobei Baryumkarbonat, Sulfat und Sulfit am Filter bleiben. Nachdem man durch mehrmaliges Filtrieren ein klares Filtrat erhalten hat, versetzt man dasselbe mit 2—3 Tropfen Salzsäure, und ebenso viel einer Kaliumpermanganatlösung, wonach bei Gegenwart von Hyposulfit eine Trübung bemerkbar wird.

Der das Baryumsulfit enthaltende Niederschlag wird nach dem Waschen mit etwas Wasser angerührt und mit einigen Tropfen Jodzinkstärkelösung, welche durch 2—3 Tropfen einer sehr verdünnten Jod-Jodkaliumlösung gebläut worden waren, versetzt. Ein Verschwinden der Blaufärbung erweist die Gegenwart von Sulfit.

Nichtflüchtige, organische Substanzen. Bleiessig fällt einen großen Teil der nichtflüchtigen, organischen Verbindungen des normalen (nicht absichtlich mit Zucker etc. versetzten) Glycerins, wie Fettsäuren, Eiweiß, Harz, Farbstoffe und Substanzen mit höherem Siedepunkte als dem des Glycerins (Polyglycerine) aus. Dieselben finden sich in größerer Menge meist in dem bei der Schwefelsäureverseifung der Fette gewonnenen Glycerin, indem sie sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Fette oder deren Verunreinigungen bilden. Glycerin, welches mit Bleiessig einen reichlichen Niederschlag gibt, enthält somit beträchtliche Mengen organischer Beimengungen, wodurch es zur Dynamitfabrikation untauglich wird.[1])

Freie Säuren. Die Gegenwart freier Säuren wird durch Lackmuspapier angezeigt. Freie Oxalsäure findet sich in nicht destilliertem Glycerin, wenn sie zur Ausfällung des Kalkes in geringem Überschuß zugesetzt worden ist. Man weist sie mit Chlorcalcium nach. Aus den verseiften Fetten stammende Buttersäure erkennt man nach Perutz[2]) an dem angenehmen, von Äthylbutyrat herrührenden Ananasgeruch, der beim Erwärmen der Probe mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure auftritt.

Größere Mengen unlöslicher Fettsäuren scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser aus. Geringere Mengen von Ölsäure geben beim Einleiten von salpetriger Säure einen flockigen, gelben Niederschlag (Sulman).

---

[1]) Champion u. Pellet, Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 391.
[2]) ibid. 9. 269.

Aldehyd und Akroleïn. Nach Crismer[1]) gibt aldehydhaltiges Glycerin mit einer stark alkalischen Lösung von Jodkalium und Quecksilberchlorid einen braunen bis schwarzen Niederschlag.

Nach Welmans[2]) und Lüttke[3]) werden Aldehyd und Akroleïn mit einer Lösung von fuchsinschwefliger Säure nachgewiesen. Zur Herstellung der letzteren werden einerseits 1 g Diamantfuchsin in 800 ccm Wasser und andererseits 10 g Natriumbisulfit in 100 ccm Wasser gelöst, die beiden Lösungen gemischt, mit 15 g 25 $^0/_0$ iger Salzsäure versetzt und auf 1 l verdünnt.

5 ccm Glycerin mit 5 ccm der Lösung von fuchsinschwefliger Säure überschichtet dürfen innerhalb 5 Minuten keine violette Zone erkennen lassen und bei längerem Stehen unter möglichstem Luftabschluß höchstens eine hellrosa Färbung annehmen.

Die Silberprobe der deutschen Pharmakopöe wurde bereits oben beschrieben.

Zucker. Glycerin ist besonders in früherer Zeit oft mit Zucker verfälscht worden, zu dessen Nachweis mehrere Vorschriften gegeben worden sind.

Nach Pohl[4]) kann das Glycerin mit Rohrzucker, mit weißem Sirup, welcher Rohrzucker und unkristallisierbaren Zucker enthält, und mit Traubenzucker versetzt sein. Die Flüssigkeit wird im Polarisationsapparate untersucht und zwar, wenn sie dunkel ist, nachdem man sie durch Vermischen mit $^1/_{10}$ ihres Volumens Bleiessiglösung und Filtrieren geklärt hat.

Glycerin dreht die Polarisationsebene nicht, Lösungen von Rohrzucker und Traubenzucker und frisch dargestellte Sirupe drehen nach rechts, sehr lange aufbewahrter Sirup nach links. Findet eine Drehung nach rechts statt, so erwärmt man nach Zusatz von $^1/_{10}$ Volumen konzentrierter Salzsäure durch 10 Minuten auf 70°—75° C. Ist die Flüssigkeit dann noch immer rechtsdrehend, so ist das Glycerin mit Traubenzucker versetzt, ist sie linksdrehend geworden, mit Rohrzucker.

Böttger[5]) erhitzt 5 Tropfen des zu prüfenden Glycerins mit 100 Tropfen Wasser, 1 Tropfen Salpetersäure ($D = 1{\cdot}30$) und 0·03 bis 0·04 g molybdänsaurem Ammon zum Kochen. Bei Gegenwart von Zucker färbt sich die Probe intensiv blau.

Glycerin, welches Rohrzucker enthält, schwärzt sich beim

---

[1]) Chem.-Ztg. Repert. 1886. 199.
[2]) Pharm. Ztg. 1894. 39. 774; durch Chem.-Ztg. Rep. 1894. 304.
[3]) Apoth.-Ztg. 1891. 6. 263.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. 84. 169.
[5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 508.

Vermischen mit konzentrierter Schwefelsäure und gibt beim Erwärmen mit einer Mischung von 1 Volumen Schwefelsäure und 4 Volumen Wasser sofort eine rotgelbe Lösung.

Mit Traubenzucker versetztes Glycerin gibt beim Erhitzen mit Fehlingscher Lösung einen roten Niederschlag, noch ehe der Siedepunkt erreicht ist, reines Glycerin hingegen erst einen geringen, gelben oder roten Niederschlag, wenn man die Mischung nach dem Erhitzen 24—48 Stunden stehen läßt (Endemann).

Zum Nachweise von Glycerin neben Zucker dampfen Donath und Mayrhofer[1]) nach Zusatz einer von der vorhandenen Zuckermenge abhängigen Quantität zu Pulver zerfallenen Kalks und ebenso viel feinen Seesandes zur teigigen Konsistenz ein, pulverisieren nach dem Erkalten und extrahieren in einem verschlossenen Kölbchen mit 80—100 ccm einer Mischung aus gleichen Volumteilen Alkohol und Äther. Nach dem Verdunsten erhält man das Glycerin gelblich gefärbt, aber zuckerfrei.

Barfoed nimmt die qualitative Prüfung auf Zucker vor, nachdem er ihn vorher abgetrennt hat. Dazu wendet er zwei Methoden an, von denen sich die eine auf die Unlöslichkeit des Zuckers in Ätheralkohol, die andere auf die Fähigkeit der Zuckerarten gründet, in Alkohol unlösliche Verbindungen mit Kali zu geben.

1. Man versetzt die mindestens zur Sirupdicke eingedampfte Lösung mit 3—4 Volumteilen Alkohol und 4—5 Volumteilen Äther, wodurch der Zucker klebrig ausgeschieden wird, während das Glycerin gelöst bleibt, und läßt 24 Stunden klären. War Rohrzucker vorhanden, so bilden sich anhaftende Kristalle; in jedem Falle kann man die Flüssigkeit direkt vom Zucker abgießen. Das Glycerin enthält noch eine Spur Zucker, welche durch eine zweite Behandlung mit Ätheralkohol entfernt werden kann.

2. Die zur Sirupdicke eingedampfte Mischung wird mit 6 bis 8 Volumteilen Alkohol, dann unter gutem Umschütteln nach und nach so lange mit 10%iger, alkoholischer Kalilauge versetzt, bis sich noch ein Niederschlag bildet. Dieser ist anfangs weich, wird aber bald zusammenhängend und hart, so daß man die Flüssigkeit abgießen und den Rückstand mit Alkohol nachspülen kann. Die Flüssigkeit wird, wenn nötig, mit der Saugpumpe filtriert, und das Filter mit Alkohol nachgewaschen.

Der aus Rohrzucker- oder Traubenzuckerkali bestehende Niederschlag wird in etwas Wasser gelöst, die Lösung mit Oxalsäure genau neutralisiert, mit 4—5 Volumen Alkohol versetzt und

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 20. 383.

nach einiger Zeit vom oxalsauren Kali abfiltriert. Das Filtrat enthält den Zucker, man dampft ein und prüft den Rückstand.

Chemisch reines Glycerin muß sich in Alkohol klar lösen (Abwesenheit von Dextrin) und darf nach Welmans beim Schütteln von 20 ccm mit 2 ccm Wasserstoffhyperoxydlösung weder in der Kälte noch beim Erwärmen am Wasserbade einen Geruch nach Buttersäure entwickeln und selbst nach längerem Erhitzen auf 100° C. keine tief gelbe oder braune Färbung annehmen.

Zur Vorprüfung des Glycerins für die Zwecke der Dynamitfabrikation verwandeln Champion und Pellet einige Gramme der Probe in Nitroglycerin. War das Glycerin unrein, so wird die Flüssigkeit milchig, das Nitroglycerin vereinigt sich schwierig und läßt sich auch durch wiederholtes Waschen nicht von aller Säure befreien. Auch reicht dann die sonst genügende Filtration über Chlornatrium nicht zur Entwässerung hin.

Lewkowitsch[1]) stellt an Dynamitglycerin die folgenden Anforderungen.

Das Glycerin darf nur einen unbedeutenden Aschengehalt besitzen, durch welchen es sich neben der gelblichen Farbe von Rohglycerin unterscheidet.

Das spezifische Gewicht darf bei 15·5° C. nicht geringer als 1·261 sein. Kalk, Magnesia und Tonerde sollen abwesend sein, und Chloride und Arsenverbindungen dürfen sich nur in Spuren vorfinden.

Bleiacetat darf in der Probe keinen Niederschlag geben.

Zur Prüfung auf organische Verunreinigungen soll 1 ccm der Probe, mit 2 ccm Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen einer 10 %igen Silbernitratlösung versetzt, nach 10 Minuten keine Schwärzung oder Braunfärbung geben.

Die Abwesenheit von Ölsäure soll in der Weise konstatiert werden, daß Salpetrigsäuregas durch das Glycerin geleitet wird, welches keine flockenartigen Abscheidungen bewirken darf.

Über weitere Anforderungen, welche an Dynamitglycerin zu stellen sind, siehe den folgenden Abschnitt und unter „Überführung des Glycerins in Nitroglycerin“.

2. Quantitative Bestimmungen der Beimengungen des Glycerins.

Asche. Hehner[2]) erhitzt 1—2 g Glycerin bei möglichst niedriger Temperatur über einem Argandbrenner, wobei die Schale

---

[1]) Chem.-Ztg. 1895. 1423.

[2]) Chem.-Ztg. 1889. 213; aus Journ. Soc. Chem. Ind. 1889. 8. 4.

nicht ins Rotglühen kommen darf. 1—2 g Rohglycerin sind nach 1—2 Stunden vollständig eingeäschert, der Rückstand ist weiß.

Richmond verkohlt die Probe, setzt Schwefelsäure zu, brennt weiß und multipliziert das Gewicht des Rückstandes mit 0·8.

Nach Vizern[1]) geben die beiden, genannten Methoden schlechte Resultate, weil beim ersten schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt, und sich bei stärkerem Erhitzen Chlornatrium verflüchtigt, während beim zweiten der Faktor 0·8 nicht immer zutrifft. Vizern verkohlt 10 g Glycerin in einer Platinschale, extrahiert den Rückstand mit Wasser, filtriert und extrahiert noch zweimal mit wenig Wasser. Das Filter wird samt Inhalt in der Platinschale verascht, was nun leicht gelingt, das Filtrat in die Schale gegossen, abgedampft, der Rückstand mäßig erhitzt, (wobei darauf zu achten ist, daß nicht Verflüchtigung von Chlornatrium eintritt), im Exsikkator erkalten gelassen und rasch gewogen. Ganz ähnlich verfährt zur Aschenbestimmung auch C. Ferrier.[2])

Nichtflüchtige, organische Substanzen. Nach Champion und Pellet[3]) und nach Sulman und Berry wird die Gesamtmenge dieser Substanzen in der Weise annähernd bestimmt, daß man 50 g der Probe mit Essigsäure neutralisiert, nach dem Erkalten einen geringen Überschuß Bleiessig unter gutem Umrühren zusetzt, den Niederschlag auf einem getrockneten, tarierten Filter sammelt, bei 100°—105° C. trocknet und wägt. Sodann wird durch Einäschern des Filters, Lösen des Rückstandes in Salpetersäure und Eindampfen mit Schwefelsäure die Menge des Bleioxydes bestimmt und von dem Gewichte des Niederschlages abgezogen. Die Differenz gibt die organische Substanz, sie beträgt bei destilliertem Glycerin selten mehr als 0·5—1·0%.

Den Gesamtgehalt des Glycerins an fremden, nicht flüchtigen Bestandteilen kann man nach Leopold Mayer in der Weise ermitteln, daß man eine gewogene Menge der Probe in einer Platinschale auf etwa 160°—170° C. erhitzt, indem man die Schale z. B. auf eine Asbestplatte stellt und mit einer ganz kleinen Flamme anheizt. Dabei verflüchtigt sich das Glycerin ziemlich rasch und ohne jede Zersetzung.[4]) Ein schnelles Erhitzen ist zu vermeiden, da sonst der Rückstand zu hoch ausfällt. Der

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 1889. 339; aus Journ. Pharm. Chim. 20. 392.
[2]) Monit. scient. 1900. 4. Sér. 14. 808.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 14. 391.
[4]) Nach Lewkowitsch werden während des Abdampfens des Glycerins von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser zugefügt, damit sich das Glycerin mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

Rückstand wird gewogen, er besteht aus organischen und unorganischen Verunreinigungen. Man äschert nach einer der angegebenen Methoden ein, wägt und bringt die Asche als „unorganische Substanzen“ in Rechnung, der Gehalt an organischen Verunreinigungen ergibt sich aus der Differenz. Lewkowitsch[1]) fand in sieben Proben „chemisch reinen Glycerins“ den Gesamtgehalt an nicht flüchtigen (160° C.), fremden Bestandteilen zwischen 0·0276 und 0·0656 %, die organischen Bestandteile zu 0·0243 bis 0·0517 % und die Asche zu 0·003—0·0139 %. Bei Dynamitglycerin soll der Gesamtrückstand nicht mehr als 0·15 % betragen.

In ähnlicher Weise wird in den Laboratorien der Dynamit-Aktiengesellschaft in Hamburg[2]) annähernd indirekt auch der Glycerin- und Wassergehalt bestimmt. In einem tarierten, mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Kölbchen werden 20 g Glycerin 8—10 Stunden auf 100° C. erhitzt, gewogen und noch einige Stunden weiter erhitzt. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen beträgt meist nur einige Centigramme, der Gesamtverlust wird als Wasser bezeichnet.

5 g Glycerin werden in einer flachen Platinschale auf 180° C. erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr zeigen. Man wägt und erhitzt nochmals, wobei man meist schon ein konstantes Gewicht erzielt. Die Differenz zwischen dem Rohglycerin und dem gefundenen Wassergehalte und Rückstande wird als „Reinglyceringehalt“ bezeichnet. Endlich bestimmt man den Glührückstand.

Die anorganischen Bestandteile werden wie gewöhnlich bestimmt, indem man die beim Abdampfen oder Verbrennen des Glycerins verbleibenden Rückstände analysiert. Der Kalkgehalt kann auch durch Fällen der mit Wasser verdünnten Probe mit oxalsaurem Ammon, Glühen des Niederschlages etc. direkt bestimmt werden.

Hat man Chlor in der Asche nachgewiesen, so kann man dasselbe nach Allen nicht durch direkte Titrierung oder Fällung des verdünnten Glycerins mit Silberlösung bestimmen, indem Chlorsilber in Glycerin löslich ist, und Silbernitrat durch verschiedene Verunreinigungen reduziert wird. Man läßt eine gewogene Probe, nachdem man sie entzündet hat, ruhig abbrennen, extrahiert den kohligen Rückstand mit Wasser, filtriert und titriert unter Anwendung von Kaliumbichromat als Indikator mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung oder bestimmt das Chlor gewichtsanalytisch.

Der Gehalt an freier Oxalsäure kann, wenn keine anderen

[1]) Yearbook of Pharmacy 1890. 382.
[2]) Filsinger, Chem.-Ztg. 1890. 14. 1730.

Säuren vorhanden sind, durch Titration mit $^1/_{10}$-Normallauge ermittelt werden; sonst fällt man sie als oxalsauren Kalk, indem man mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure schwach ansäuert und Chlorcalcium hinzufügt.

Zur quantitativen Ermittelung etwaiger Gehalte an Sulfiden, Sulfiten und Hyposulfiten sollen nach Ferrier[1]) bei Abwesenheit von anderen reduzierenden Verbindungen 50 g Glycerin mit 500 ccm ausgekochten Wassers verdünnt, und wenn nötig mit verdünnter Salzsäure neutralisiert werden. Alsdann wird die Lösung bei 60°—70° C. mit 2—3 % Blutlaugensatz behandelt, welcher vorher mit verdünnter Salpetersäure und Wasser gewaschen, getrocknet und im geschlossenen Tiegel bei dunkler Rotglut kalziniert wurde, und filtriert. In 25 ccm der Glycerinlösung werden alsdann die Sulfide durch Fällung mit Bleinitratlösung (hergestellt durch Auflösen von 13·3 g Bleikarbonat in verdünnter Salpetersäure, Neutralisieren der Lösung mit Sodalösung und Verdünnen derselben auf einen Liter) bestimmt, das Bleisulfid abfiltriert, und nach Zusatz von etwas Natriumbikarbonat zum Filtrat werden die Sulfite und Hyposulfite durch Titration mit $^1/_{10}$ *n*-Jodlösung bei Gegenwart von etwas Jodzinkstärkelösung ermittelt. Der Niederschlag von Bleisulfid wird am zweckmäßigsten gewogen.

In einer anderen Probe von 25 ccm der Glycerinlösung soll nach dem Entfernen der Sulfide durch Bleinitrat, etwas Strontiumchloridlösung zugefügt, nach 10stündigem Stehen von dem gefällten Karbonat, Sulfat und Sulfit abfiltriert, das Filtrat abermals mit $^1/_{10}$ *n*-Jodlösung titriert und der Gehalt an Sulfiten aus der Differenz zwischen dieser und der vorhergehenden Bestimmung berechnet werden.

Zur näherungsweisen, quantitativen Bestimmung von Zucker kann man die bei der qualitativen Prüfung beschriebenen Methoden von Barfoed benutzen. Oder man bestimmt die Quantität des Zuckers durch Polarisation.

Rohrzucker. Man verdünnt 25 ccm Glycerin mit 25 ccm Wasser und 5 ccm konzentrierter Salzsäure, erwärmt in einem Glaskölbchen, in welches man mittels Kork ein Thermometer eingesetzt hat, genau 15 Minuten lang auf 70°—75° C., kühlt durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch ab, bringt in ein Rohr von 200 mm Länge und polarisiert in einem Halbschattenapparat. Bedeutet D die wegen des Salzsäurezusatzes um $^1/_{10}$ vergrößerte Drehung, S die Dichte des Gemisches von gleichen Raumteilen

[1]) Chem.-Ztg. 1892. 16. 1840.

der Glycerinprobe und Wasser, p den Zuckergehalt in Prozenten, t die Temperatur, so ist

$$p = \frac{12\cdot719\,(D + 0\cdot025\,D\,[15 - t])}{S}.$$

Gefärbtes Glycerin wird vor der Erwärmung mit Salzsäure mit etwas gepulvertem Spodium versetzt und nach dem Invertieren filtriert.

Traubenzucker. 25 ccm der Probe werden mit 25 ccm Wasser in einem bedeckten Gefäße eine Minute gekocht und polarisiert.

$$p^1 = \frac{11\cdot254}{S}\,D.$$

War das Glycerin dunkel, so wird es mit Bleiessig geklärt.

3. Gehaltsbestimmung wäßriger Glycerinlösungen.

a) Aus dem spezifischen Gewichte.

Tabellen über die spezifischen Gewichte wäßriger Glycerinlösungen sind von Fabian, Metz, Schweickert und anderen gegeben worden, am genauesten sind wohl die von Lenz,[1]) Strohmer,[2]) Gerlach,[3]) Nicol[4]) und Skalweit.[5]) Die Angaben der vier ersteren sind in der untenstehenden Tabelle zusammengestellt. Morawski[6]) hat einige Stellen dieser Tabellen durch die Elementaranalyse kontrolliert und gefunden, daß die von Lenz aufgestellten Werte im allgemeinen etwas zu niedrig sind, die Tabellen von Gerlach und Skalweit untereinander und mit den Verbrennungen am besten stimmen, und die aus Strohmers Tabelle berechneten Glyceringehalte etwas zu hoch sind. Die Messung des spezifischen Gewichtes geschieht nach den gewöhnlichen Methoden mittels Aräometers, Piknometers etc.; zu beachten ist nur, daß man das Glycerin beim Überleeren stets an der Wand des Gefäßes herablaufen lassen soll, damit keine Luftblasen in dasselbe kommen, indem dieselben nur sehr langsam aufsteigen. Bei der piknometrischen Bestimmung entfernt man sie am besten durch Auspumpen.

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 302.
2) Monatshefte f. Chemie 5. 61.
3) Die chemische Industrie 7. 281.
4) Siehe auch S. 39.
5) Pharm. Journ. and Transact. 1887. 8. 297.
6) Chem.-Ztg. 1889. 13.

Hehner empfichlt die Wägung im Sprengelschen Rohr, welches mittels der Luftpumpe mit erwärmtem Glycerin gefüllt und dann in Wasser von der Normaltemperatur getaucht wird. Eventuell bringt man die Korrektur von 0·00058 für je 1° C. an.

Lenz ging von nicht ganz wasserfreiem Glycerin aus, dessen Wassergehalt durch die Elementaranalyse bestimmt wurde, Strohmer verwendete zur Aufstellung seiner Tabelle kristallisiertes, durch wiederholtes Abpressen von Wasser vollständig befreites Glycerin, während Gerlach wasserfreies Glycerin dadurch erhielt, daß er reines Glycerin von 1·23 spez. Gew. so lange einkochte, bis sein Siedepunkt konstant war, was bei einer Tempe ratur von 290° C. (korr.) stattfand.

Spezifische Gewichte der Glycerinlösungen.

Gewichts-Prozente Glycerin	Lenz Spez. Gew. bei 12° bis 14° C. Wasser von 12° C. = 1	Strohmer Spez Gew. bei 17·5° C. Wasser von 17·5° C. = 1	Gerlach Spez. Gew. bei 15° C. Wasser von 15° C. = 1	Gerlach Spez. Gew. bei 20° C. Wasser von 20° C. = 1	Nicol Spez. Gew. bei 20° C. Wasser von 20° C. = 1
100	1·2691	1·262	1·2653	1·2620	1·26348
99	1·2664	1·259	1·2628	1·2594	1·26091
98	1·2637	1·257	1·2602	1·2568	1·25832
97	1·2610	1·254	1·2577	1·2542	1·25572
96	1·2584	1·252	1·2552	1·2516	1·25312
95	1·2557	1·249	1·2526	1·2490	1·25052
94	1·2531	1·246	1·2501	1·2464	1·24790
93	1·2504	1·244	1·2476	1·2438	1·24526
92	1·2478	1·241	1·2451	1·2412	1·24259
91	1·2451	1·239	1·2425	1·2386	1·23990
90	1·2425	1·236	1·2400	1·2360	1·23720
89	1·2398	1·233	1·2373	1·2333	1·23449
88	1·2372	1·231	1·2346	1·2306	1·23178
87	1·2345	1·228	1·2319	1·2279	1·22907
86	1·2318	1·226	1·2292	1·2252	1·22636
85	1·2292	1·223	1·2265	1·2225	1·22365
84	1·2265	1·220	1·2238	1·2198	1·22094
83	1·2238	1·218	1·2211	1·2171	1·21823
82	1·2212	1·215	1·2184	1·2144	1·21552
81	1·2185	1·213	1·2157	1·2117	1·21281
80	1·2159	1·210	1·2130	1·2090	1·21010
79	1·2122	1·207	1·2102	1·2063	1·20739
78	1·2106	1·204	1·2074	1·2036	1·20468
77	1·2079	1·202	1·2046	1·2009	1·20197
76	1·2042	1·199	1·2018	1·1982	1·19925

Spezifische Gewichte der Glycerinlösungen. (Fortsetzung.)

Gewichts-Prozente Glycerin	Lenz Spez. Gew. bei 12° bis 14° C. Wasser von 12° C. = 1	Strohmer Spez. Gew. bei 17·5° C. Wasser von 17·5° C. = 1	Gerlach Spez. Gew. bei 15° C. Wasser von 15° C. = 1	Gerlach Spez. Gew. bei 20° C. Wasser von 20° C. = 1	Nicol Spez. Gew. bei 20° C. Wasser von 20° C. = 1
75	1·2016	1·196	1·1990	1·1955	1·19653
74	1·1999	1·193	1·1962	1·1928	1·19381
73	1·1973	1·190	1·1934	1·1901	1·19109
72	1·1945	1·188	1·1906	1·1874	1·18837
71	1·1918	1·185	1·1878	1·1847	1·18565
70	1·1889	1·182	1·1850	1·1820	1·18293
69	1·1858	1·179	—	—	1·18020
68	1·1826	1·176	—	—	1·17747
67	1·1795	1·173	—	—	1·17474
66	1·1764	1·170	—	—	1·17201
65	1·1733	1·167	1·1711	1·1685	1·16928
64	1·1702	1·163	—	—	1·16654
63	1·1671	1·160	—	—	1·16380
62	1·1640	1·157	—	—	1·16107
61	1·1610	1·154	—	—	1·15834
60	1·1582	1·151	1·1570	1·1550	1·15561
59	1·1556	1·149	—	—	1·15288
58	1·1530	1·146	—	—	1·15015
57	1·1505	1·144	—	—	1·14742
56	1·1480	1·142	—	—	1·14469
55	1·1455	1·140	1·1430	1·1415	1·14196
54	1·1430	1·137	—	—	1·13923
53	1·1403	1·135	—	—	1·13650
52	1·1375	1·133	—	—	1·13377
51	1·1348	1·130	—	—	1·13104
50	1·1320	1·128	1·1290	1·1280	1·12831
45	1·1183	—	1·1155	1·1145	1·11469
40	1·1045	—	1·1020	1·1010	1·10118
35	1·0907	—	1 0885	1·0875	1·08786
30	1·0771	—	1·0750	1·0740	1·07469
25	1·0635	—	1·0620	1·0610	1·06166
20	1·0498	—	1·0490	1·0480	1·04884
15	1·0374	—	—	—	1·03622
10	1·0245	—	1·0245	1·0235	1·02391
5	1·0123	—	—	—	1·01184
0	1·0000	—	1·0000	1·0000	1·00000

Gerlach schließt seiner Tabelle der spezifischen Gewichte Angaben über die Volumveränderungen des Glycerins und seiner wäßrigen Lösung durch die Wärme an, welche es ermöglichen, bei sehr genauen Gehaltsbestimmungen wäßriger Glycerinlösungen die bei einer anderen als der Normaltemperatur vorgenommenen Messungen zu korrigieren. Die Tabelle gibt die Volumveränderungen von 10° zu 10° C. und zwar von 0°—100° C., andere Werte können durch Interpolation gefunden werden. Der folgende Auszug enthält nur die Werte von 0°—30° C.

Volumveränderungen wäßriger Glycerinlösungen durch die Wärme.
Das Volumen bei 0° C. = 10 000.

Prozente Glycerin	Volumen bei 0° C.	Volumen bei 10° C.	Volumen bei 20° C.	Volumen bei 30° C.
0	10 000	10 001·3	10 016 0	10 041·5
10	10 000	10 010	10 030	10 059
20	10 000	10 020	10 045	10 078
30	10 000	10 025	10 058	10 097
40	10 000	10 030	10 067	10 111
50	10 000	10 034	10 076	10 124
60	10 000	10 038	10 084	10 133
70	10 000	10 042	10 091	10 143
80	10 000	10 043	10 092	10 144
90	10 000	10 045	10 095	10 148
100	10 000	10 045	10 090	10 140

Für Temperaturen, welche den beiden Normaltemperaturen von Gerlach, nämlich 15°—20° C., naheliegen, kann man das spezifische Gewicht mit hinreichender Näherung überdies auch aus der Tabelle auf S. 459 berechnen. Es sei:

s_1 das spezifische Gewicht der Glycerinlösung bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15° C.,

s_2 das spezifische Gewicht bei 20° C., bezogen auf Wasser von 20° C.,

s_t das spezifische Gewicht bei t^0, bezogen auf Wasser von t^0,

so ist

$$s_t = s_1 + \frac{t - 15}{5} (s_2 - s_1).$$

Bemerkt sei, daß im allgemeinen die Ermittlung des Glyceringehaltes in einer Probe mit Hilfe des spezifischen Gewichtes nur genaue Resultate geben wird, wenn die Probe neben Wasser höchstens minimale Verunreinigungen anorganischer und organischer Natur enthält.

A. Smetham[1]) bedient sich zur Berechnung des Glyceringehaltes in aschehaltigem Rohglycerin der folgenden Formel:

$$\text{Glycerin} = \frac{(G - 1{\cdot}000) - A \times 8{\cdot}8}{2{\cdot}66},$$

in welcher G das spezifische Gewicht bei 60° F. und A den Aschegehalt des Glycerins bedeutet.

Die Formel ist nicht verwendbar, wenn außergewöhnliche Verunreinigungen organischer Natur zugegen sind, welche das spezifische Gewicht stark beeinflussen. Smetham hat bei Überprüfung der Formel, welche zur Überwachung des Betriebes in Glycerinraffinerien verwendbar sein dürfte, mit den nach dem Hehnerschen Bichromatverfahren erhaltenen Resultate gut übereinstimmende Werte erhalten.

b) Aus dem Brechungsexponenten.

Lenz,[2]) Strohmer[3]) und zuletzt Skalweit[4]) haben Tabellen der Brechungsexponenten wäßriger Glycerinlösungen entworfen. Die Bestimmung des Brechungsexponenten mit Hilfe des Abbeschen Refraktometers läßt sich weit rascher ausführen als die Bestimmung des spezifischen Gewichtes und hat außerdem den Vorteil, daß nur ein Tropfen der Flüssigkeit benötigt wird. Nach Lenz stimmen die Beobachtungen an dem großen Refraktometer bis auf wenige Einheiten der vierten Dezimalstelle untereinander überein, während die mittlere Differenz der Brechungsindices für 1 % Glycerin 13·5 Einheiten derselben Dezimalstelle beträgt. Man wird daher mit Hilfe der Tabellen den Prozentgehalt einer wäßrigen Glycerinlösung aus der Refraktion bis auf ca. 0·5 % genau bestimmen können.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1899. 331.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 19. 302.
[3]) Monatshefte für Chemie 5. 61.
[4]) Repert. d. analyt. Chemie 5. 18.

Tabelle über das spezifische Gewicht und den Brechungsindex wäßriger Glycerinlösungen. Nach Lenz.

Wasserfreies Glycerin	Spezifisches Gewicht bei 12° bis 14° C.	Brechungsindex bei 12·5° bis 12·8° C.	Wasserfreies Glycerin	Spezifisches Gewicht bei 12° bis 14° C.	Brechungsindex bei 12·5° bis 12·8° C.	Wasserfreies Glycerin	Spezifisches Gewicht bei 12° bis 14° C.	Brechungsindex bei 12·5° bis 12·8° C.
100	1·2691	1·4758	66	1·1764	1·4249	33	1·0852	1·3758
99	1·2664	1·4744	65	1·1733	1·4231	32	1·0825	1·3745
98	1·2637	1·4729	64	1·1702	1·4213	31	1·0798	1·3732
97	1·2610	1·4715	63	1·1671	1·4195	30	1·0771	1·3719
96	1·2584	1·4700	62	1·1640	1·4176	29	1·0744	1·3706
95	1·2557	1·4686	61	1·1610	1·4158	28	1·0716	1·3692
94	1·2531	1·4671	60	1·1582	1·4140	27	1·0689	1·3679
93	1·2504	1·4657	59	1·1556	1·4126	26	1·0663	1·3666
92	1·2478	1·4642	58	1·1530	1·4114	25	1·0635	1·3652
91	1·2451	1·4628	57	1·1505	1·4102	24	1·0608	1·3639
90	1·2425	1·4613	56	1·1480	1·4091	23	1·0580	1·3626
89	1·2398	1·4598	55	1·1455	1·4079	22	1·0553	1·3612
88	1·2372	1·4584	54	1·1430	1·4065	21	1·0525	1·3599
87	1·2345	1·4569	53	1·1403	1·4051	20	1·0498	1·3585
86	1·2318	1·4555	52	1·1375	1·4036	19	1·0471	1·3572
85	1·2292	1·4540	51	1·1348	1·4022	18	1·0446	1·3559
84	1·2265	1·4525	50	1·1320	1·4007	17	1·0422	1·3546
83	1·2238	1·4511	49	1·1293	1·3993	16	1·0398	1·3533
82	1·2212	1·4496	48	1·1265	1·3979	15	1·0374	1·3520
81	1·2185	1·4482	47	1·1238	1·3964	14	1·0349	1·3507
80	1·2159	1·4467	46	1·1210	1·3950	13	1·0332	1·3494
79	1·2122	1·4453	45	1·1183	1·3935	12	1·0297	1·3480
78	1·2106	1·4438	44	1·1155	1·3921	11	1·0271	1·3467
77	1·2079	1·4424	43	1·1127	1·3906	10	1·0245	1·3454
76	1·2042	1 4409	42	1·1100	1·3890	9	1·0221	1·3442
75	1·2016	1·4395	41	1·1072	1·3875	8	1 0196	1·3430
74	1·1999	1·4380	40	1·1045	1·3860	7	1·0172	1·3417
73	1·1973	1·4366	39	1·1017	1·3844	6	1·0147	1·3405
72	1·1945	1·4352	38	1·0989	1·3829	5	1·0123	1·3392
71	1·1918	1·4337	37	1·0962	1·3813	4	1·0098	1·3380
70	1·1889	1·4321	36	1·0934	1·3798	3	1·0074	1·3367
69	1·1858	1·4304	35	1·0907	1·3785	2	1·0049	1·3355
68	1·1826	1·4286	34	1·0880	1·3772	1	1·0025	1·3342
67	1·1795	1·4267						

Tabelle über das spezifische Gewicht und den Brechungsindex wäßriger Glycerinlösungen. Nach Strohmer.

Gewichtsproz. Glycerin	Spezifisches Gewicht bei 17·5° C.	Brechungs-exponent bei 17·5° C.	Gewichtsproz. Glycerin	Spezifisches Gewicht bei 17·5° C.	Brechungs-exponent bei 17·5° C.	Gewichtsproz. Glycerin	Spezifisches Gewicht bei 17·5° C.	Brechungs-exponent bei 17·5° C.
100	1·262	1·4727	83	1·218	1·4478	66	1·170	1·4206
99	1·259	1·4710	82	1·215	1·4461	65	1·167	1·4189
98	1·257	1·4698	81	1·213	1·4449	64	1·163	1·4167
97	1·254	1·4681	80	1·210	1·4432	63	1·160	1·4150
96	1·252	1·4670	79	1·207	1·4415	62	1·157	1·4133
95	1·249	1·4653	78	1·204	1·4398	61	1·154	1·4116
94	1·246	1·4636	77	1·202	1·4387	60	1·151	1·4099
93	1·244	1·4625	76	1·199	1·4370	59	1.149	1·4087
92	1·241	1·4608	75	1·196	1·4353	58	1·146	1·4070
91	1·239	1·4596	74	1·193	1·4336	57	1·144	1·4059
90	1·236	1·4579	73	1·190	1·4319	56	1·142	1·4048
89	1·233	1·4563	72	1·188	1·4308	55	1·140	1·4036
88	1·231	1·4551	71	1·185	1·4291	54	1·137	1·4019
87	1·228	1·4534	70	1·182	1·4274	53	1·135	1·4008
86	1·226	1·4523	69	1·179	1·4257	52	1·133	1·3997
85	1·223	1·4506	68	1·176	1·4240	51	1·130	1·3980
84	1·220	1·4489	67	1·173	1·4223	50	1·128	1·3969

Tabelle über die spezifischen Gewichte und die Brechungsexponenten wäßriger Glycerinlösungen. Nach Skalweit.

Proz. Glycerin	Spez. Gewicht bei 15° C.	n (D) bei 15° C.	Proz. Glycerin	Spez. Gewicht bei 15° C.	n (D) bei 15° C.	Proz. Glycerin	Spez. Gewicht bei 15° C.	n (D) bei 15° C.
0	1·0000	1·3330	12	1·0290	1·3477	24	1·0594	1·3633
1	1·0024	1·3342	13	1·0315	1·3490	25	1·0620	1·3647
2	1·0048	1·3354	14	1·0340	1·3503	26	1·0646	1·3660
3	1·0072	1·3366	15	1·0365	1·3516	27	1·0672	1·3674
4	1·0096	1·3378	16	1·0390	1·3529	28	1·0698	1·3687
5	1·0120	1·3390	17	1·0415	1·3542	29	1·0724	1·3701
6	1·0144	1·3402	18	1·0440	1·3555	30	1·0750	1·3715
7	1·0168	1·3414	19	1·0465	1·3568	31	1·0777	1·3729
8	1·0192	1·3426	20	1·0490	1·3581	32	1·0804	1·3743
9	1·0216	1·3439	21	1·0516	1·3594	33	1·0831	1·3757
10	1·0240	1·3452	22	1·0542	1·3607	34	1·0858	1·3771
11	1·0265	1·3464	23	1·0568	1·3620	35	1·0885	1·3785

Tabelle über die spezifischen Gewichte und die Brechungsexponenten wäßriger Glycerinlösungen. Nach Skalweit. (Fortsetzung.)

Proz. Glycerin	Spez. Gewicht bei 15° C.	n (D) bei 15° C.	Proz. Glycerin	Spez. Gewicht bei 15° C.	n (D) bei 15° C.	Proz. Glycerin	Spez. Gewicht bei 15° C.	n (D) bei 15° C.
36	1·0912	1·3799	58	1·1514	1·4104	80	1·2125	1·4444
37	1·0939	1·3813	59	1·1542	1·4129	81	1·2152	1·4460
38	1·0966	1·3827	60	1·1570	1·4144	82	1·2179	1.4475
39	1·0993	1·3840	61	1·1599	1·4160	83	1·2206	1·4490
40	1·1020	1·3854	62	1·1628	1·4175	84	1·2233	1·4505
41	1·1047	1·3868	63	1·1657	1·4190	85	1·2260	1·4520
42	1·1074	1·3882	64	1·1686	1·4205	86	1·2287	1·4535
43	1·1101	1·3896	65	1·1715	1·4220	87	1·2314	1·4550
44	1·1128	1·3910	66	1·1743	1·4235	88	1·2341	1·4565
45	1·1155	1·3924	67	1·1771	1·4250	89	1·2368	1·4580
46	1·1182	1·3938	68	1·1799	1·4265	90	1·2395	1·4595
47	1·1209	1·3952	69	1·1827	1·4280	91	1·2421	1·4610
48	1·1236	1·3966	70	1·1855	1·4295	92	1·2447	1·4625
49	1·1263	1·3981	71	1·1882	1·4309	93	1·2473	1·4640
50	1·1290	1·3996	72	1·1909	1·4324	94	1·2499	1·4655
51	1·1318	1·4010	73	1·1936	1·4339	95	1·2525	1·4670
52	1·1346	1·4024	74	1·1963	1·4354	96	1·2550	1·4684
53	1·1374	1·4039	75	1·1990	1·4369	97	1·2575	1·4698
54	1·1402	1·4054	76	1·2017	1·4384	98	1·2600	1·4712
55	1·1430	1·4069	77	1·2044	1·4399	99	1·2625	1·4728
56	1·1458	1·4084	78	1·2071	1·4414	100	1·2650	1·4742
57	1·1486	1·4099	79	1·2098	1·4429			

Diese Tabellen geben selbstverständlich nur bei den bezeichneten Temperaturen genaue Resultate, weil sich der Brechungsindex mit der Temperatur ändert. Van der Willigen fand z. B. folgende Änderungen der Brechungsindices für je 1° C. Temperaturerhöhung.

Spez. Gewicht des Glycerins	Änderung des Brechungsindex
1·24049	0·00025
1·19296	0·00023
1·16270	0·00022
1·11463	0·00021
1·2535	0·00032[1])

Für reines Wasser ist die Änderung 0·00008 für 1° C.

[1]) Die letzte Angabe rührt von Listing her.

Lenz hat folgendes Verfahren vorgeschlagen, welches die Refraktometerbestimmungen unabhängig von kleinen Schwankungen in der Justierung des Index macht und den Einfluß der Temperatur bedeutend herabmindert. Man beobachtet nämlich 1) die Refraktion der betreffenden Lösung und 2) direkt hinterher, somit bei derselben Temperatur, die Refraktion reinen Wassers. Die Differenzen finden sich mit den ihnen zugehörigen Prozentgehalten der Lösungen an reinem Glycerin in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle über die Differenzen zwischen den Brechungsindices wäßriger Glycerinlösungen und reinen Wassers. Nach Lenz.

D_n [1]) Glycerin — D_n Wasser	Gewichtsproz. Glycerin	D_n Glycerin — D_n Wasser	Gewichtsproz. Glycerin	D_n Glycerin — D_n Wasser	Gewichtsproz. Glycerin	D_n Glycerin — D_n Wasser	Gewichtsproz. Glycerin
0·1424	100	0·1061	75	0·0673	50	0·0318	25
0·1410	99	0·1046	74	0·0659	49	0·0305	24
0·1395	98	0·1032	73	0·0645	48	0·0292	23
0·1381	97	0·1018	72	0·0630	47	0·0278	22
0·1366	96	0·1003	71	0·0616	46	0·0265	21
0·1352	95	0·0987	70	0·0601	45	0·0251	20
0·1337	94	0·0970	69	0·0587	44	0·0238	19
0·1323	93	0·0952	68	0·0572	43	0·0225	18
0·1308	92	0·0933	67	0·0556	42	0·0212	17
0·1294	91	0·0915	66	0·0541	41	0·0199	16
0·1279	90	0·0897	65	0·0526	40	0·0186	15
0·1264	89	0·0879	64	0·0510	39	0·0173	14
0·1250	88	0·0861	63	0·0495	38	0 0160	13
0·1235	87	0·0842	62	0·0479	37	0 0146	12
0·1221	86	0·0824	61	0·0464	36	0·0133	11
0·1206	85	0·0806	60	0·0451	35	0·0120	10
0·1191	84	0·0792	59	0·0438	34	0·0108	9
0·1177	83	0·0780	58	0·0424	33	0·0096	8
0·1162	82	0·0768	57	0·0411	32	0·0083	7
0·1148	81	0·0757	56	0·0398	31	0·0071	6
0·1133	80	0·0745	55	0·0385	30	0·0058	5
0·1119	79	0·0731	54	0·0372	29	0·0046	4
0·1104	78	0·0717	53	0·0358	28	0·0033	3
0·1090	77	0·0702	52	0·0345	27	0·0021	2
0·1075	76	0·0688	51	0·0332	26	0·0008	1
						0·0000	0

[1]) D_n ist der Brechungsindex (n) für die Natriumlinie D, welchen die Refraktometer direkt angeben.

c) Aus der Dampfspannung.

Gerlach[1]) hat ein Vaporimeter konstruiert, mit welchem man die Dampfspannung wäßriger Glycerinlösungen leicht bestimmen kann, und eine Tabelle entworfen, welche die den Dampfspannungen entsprechenden Glyceringehalte angibt.

Der Apparat[2]) (Fig. 58) besitzt folgende Einrichtung:

Das Vaporimetergestell besteht aus einer Hülse *A* von Rotkupfer oder Neusilber, welche auf den Teller *B* aus gleichem Metall aufgenietet ist. In die Öffnung *C* wird das Glasrohr *D' D''* mit einem Gummistopfen eingesetzt. Der Glaszylinder *G* läßt sich durch ein Stück dicken Gummischlauches mit *A* verbinden. Zur Sicherung des Verschlusses ist dasselbe einerseits mit Draht an *A* angebunden, und kann andererseits durch den konischen Metallring *H* fest an den Glaszylinder angedrückt werden.

Zur Ausführung des Versuches verfährt man in folgender Weise:

Man nimmt den Glaszylinder *G* und das Fläschchen *F* ab, entfernt auch den Konus aus dem in das Rohr D_1 eingesetzten Glashahn und hängt das Instrument an der am unteren Ende des Skalenlineales angebrachten Drahtschlinge, also umgekehrt auf. Sodann schwenkt man *F* mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gut aus und füllt so viel Quecksilber ein, daß es genau bis zu einer an der engsten Stelle des Halses angebrachten Marke reicht. Man gießt etwas von der Glycerinprobe auf, schüttelt um und saugt die Flüssigkeit einige Male mit einem fein ausgezogenen Glasrohr vom Quecksilber ab. Dann füllt man ganz voll, läßt stehen, bis alle Luftblasen entwichen sind, und setzt nun das Fläschchen an das in seinen Hals eingeschliffene Ende des Rohres *D'* an. Wenn keine Flüssigkeit mehr durch den Glashahn abtropft, setzt man den Konus wieder in denselben ein, kehrt das Vaporimeter um, setzt *G* auf, füllt den durch *A* und *G* gebildeten Raum mit Wasser und erhitzt das Bad zum Sieden, wobei sich aus der Probe Dampf entwickelt, durch welchen das Quecksilber erst in das Rohr *D'*, dann in die am Fuße von *D''* angebrachte Kugel und endlich in das Steigrohr *D''* selbst gedrückt wird. Dabei treibt das Quecksilber einen Faden von Glycerinlösung vor sich her, welcher stets gleich lang ist, was durch das Herausnehmen des Glashahnes vor dem Ansetzen des Fläschchens bewirkt wurde, so daß sein Einfluß vernachlässigt werden kann.

---

[1]) Chemische Industrie 7. 277.

[2]) Zu beziehen von F. Müller, Dr. Geißlers Nachfolger in Bonn.

Enthält das Fläschchen reines Wasser, so wird das Quecksilber in D'' bei diesem Versuche gerade so weit steigen, daß

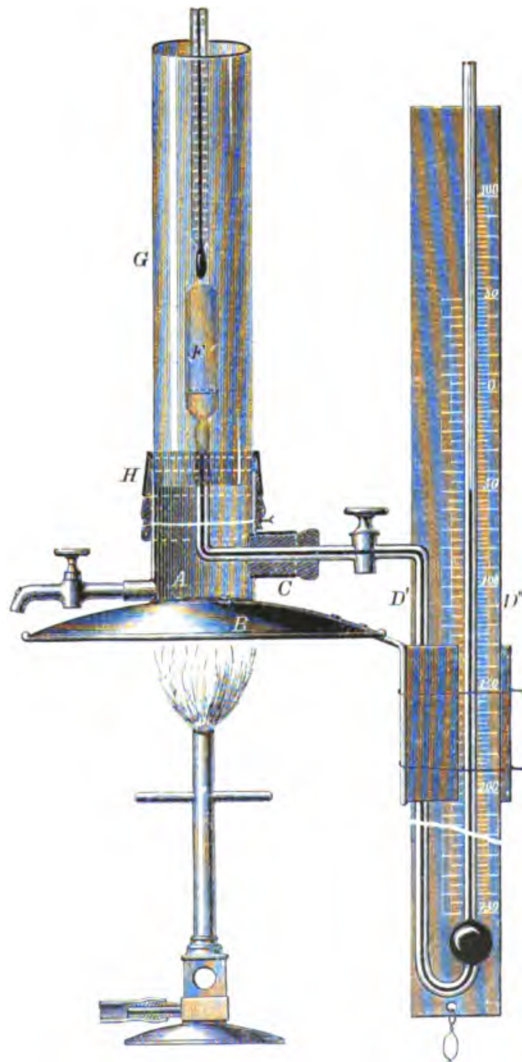


Fig. 58.

die Quecksilberkuppen im Fläschchen und im Steigrohr das gleiche Niveau haben, weil der Dampfdruck des Wassers bei der Siedetemperatur genau gleich dem Atmosphärendruck ist. Dieser Punkt wurde in der Skala mit Null bezeichnet, und die Millimeterteilung

Spezifische Gewichte und Siedepunkte der Glycerinlösungen, sowie die Spannkraft der Dämpfe dieser Lösungen bei 100° C. Nach Gerlach.

Gewichtsteile Glycerin in 100 Teilen der Lösung	Gewichtsteile Glycerin bei 100 Teilen Wasser	Spezifisches Gewicht der Glycerinlösungen		Siedetemperatur bei 760 mm Barometerstand	Spannkraft der Dämpfe von Glycerinlösungen bei 100° C.	
		bei 15° C. Wasser von 15° C. = 1	bei 20° C. Wasser von 20° C. = 1		Verminderte Spannkraft gegen Wasserdampf	Spannkraft bei 760 mm Barometerstand
				Celsius	mm	mm
100	Glycerin	1·2653	1·2620	290°	696	64
99	9900	1·2628	1·2594	239	673	87
98	4900	1·2602	1·2568	208	653	107
97	3233·333	1·2577	1·2542	188	634	126
96	2400	1·2552	1·2516	175	616	144
95	1900	1·2526	1·2490	164	598	162
94	1566·666	1·2501	1·2464	156	580	180
93	1328·571	1·2476	1·2438	150	562	198
92	1150	1·2451	1·2412	145	545	215
91	1011·111	1·2425	1·2386	141	529	231
90	900	1·2400	1·2360	138	513	247
89	809·090	1·2373	1·2433	135	497	263
88	733·333	1·2346	1·2306	132·5	481	279
87	669·231	1·2319	1·2279	130·5	465	295
86	614·286	1·2292	1·2252	129	449	311
85	566·666	1·2265	1·2225	127·5	434	326
84	525	1·2238	1·2198	126	420	340
83	488·235	1·2211	1·2171	124·5	405	355
82	455·555	1·2184	1·2144	123	390	370
81	426·316	1·2157	1·2117	122	376	384
80	400	1·2130	1·2090	121	364	396
79	376·190	1·2102	1·2063	120	352	408
78	354·500	1·2074	1·2036	119	341	419
77	334·782	1·2046	1·2009	118·2	330	430
76	316·666	1·2018	1·1982	117·4	320	440
75	300	1·1990	1·1955	116·7	310	450
74	284·615	1·1962	1·1928	116	300	460
73	270·370	1·1934	1·1901	115·4	290	470
72	257·143	1·1906	1·1874	114·8	280	480
71	244·828	1·1878	1·1847	114·2	271	489
70	233·333	1·1850	1·1820	113·6	264	496
65	185·714	1·1710	1·1685	111·3	227	553
60	150	1·1570	1·1550	109	195	565
55	122·222	1·1430	1·1415	107·5	167	593
50	100	1·1290	1·1280	106	142	618
45	81·818	1·1155	1·1145	105	121	639

Spezifische Gewichte und Siedepunkte der Glycerinlösungen, sowie die Spannkraft der Dämpfe dieser Lösungen bei 100° C. Nach Gerlach. (Fortsetzung.)

Gewichtsteile Glycerin in 100 Teilen der Lösung	Gewichtsteile Glycerin bei 100 Teilen Wasser	Spezifisches Gewicht der Glycerinlösungen		Siedetemperatur bei 760 mm Barometerstand	Spannkraft der Dämpfe von Glycerinlösungen bei 100° C.	
		bei 15° C. Wasser von 15° C. = 1	bei 20° C. Wasser von 20° C. = 1		Verminderte Spannkraft gegen Wasserdampf	Spannkraft bei 760 mm Barometerstand
				Celsius	mm	mm
40	66·606	1·1020	1·1010	104	103	657
35	53·846	1·0885	1·0875	103·4	85	675
30	42·857	1·0750	1·0740	102·8	70	690
25	33·333	1·0620	1·0610	102·3	56	704
20	25	1·0490	1·0480	101·8	43	717
10	11·111	1·0245	1·0235	100·9	20	740
0	0	1·0000	1·0000	100	0	760

nach unten hin aufgetragen. Seine Lage ist bei allen Barometerständen dieselbe, da eine Änderung des Luftdruckes die Siedetemperatur des Wassers im Mantel und die Spannkraft der in *F* entwickelten Dämpfe in gleicher Weise beeinflußt.

Bei der Prüfung der Glycerinlösung verfährt man genau in derselbe Weise. Der Nullpunkt der Skala wird aber jetzt durch den Quecksilberfaden nicht erreicht sein. Die an der Skala direkt abgelesene Abnahme des Druckes bedarf noch einer Korrektur, indem der Stand des Quecksilbers im Vaporimeterfläschchen ein höherer ist als früher und diese Erhöhung noch zu der Angabe der Skala addiert werden muß. Bei jedem Instrumente ist nun angegeben, welche Erhöhung der Quecksilberfaden von 0 bis 500 mm in dem zylindrischen Vaporimeterfläschchen bedingt, und daraus läßt sich die Erhöhung für jeden Stand des Quecksilbers berechnen.

Es sei z. B.:

Die Erhöhung des Niveaus im Fläschchen für den Quecksilberfaden von 0—500 m . . .	21 mm
Der beobachtete Quecksilberstand an der Skala des Vaporimeters	492 „
Somit berechnet sich die Erhöhung des Quecksilberstandes im Fläschchen für 492 mm aus der Proportion $500:21 = 492:x$, sie beträgt	20·6 „
Die wirkliche Verminderung der Spannkraft der Glycerinlösung ist demnach	512·6 „

Somit enthält die Probe nach der vorstehenden Tabelle 90 % Glycerin.

Um die Dampfbildung bei koncentrierteren Glycerinlösungen (von 70 % an) hervorzurufen, setzt man an das Steigrohr ein Glasrohr mit Gummischlauch an und saugt. Dann geht die Dampfbildung genügend vor sich. Nur bei reinem Glycerin versagt auch dieses Mittel.

d) Durch Eindampfen.

Morawski[1]) bestimmt den Glyceringehalt reiner, wäßriger Lösungen durch Eindampfen über Bleioxyd, wodurch eine Verflüchtigung des Glycerins verhindert wird, indem sich Glycerinmonoplumbat (s. S. 41) bildet.

In einen geräumigen Porzellantiegel wird ein kurzes Glasstäbchen eingesetzt und 50—60 g Bleioxyd eingefüllt, dann wägt man etwa 2 g Glycerin ein und setzt so viel Alkohol zu, daß sich das Gemenge unter Bildung einer feuchten, lockeren Masse mit dem Glasstabe verreiben und gleichmäßig mischen läßt. Der Tiegel wird in einen Vakuum-Wasserbadtrockenkasten eingesetzt und dann erst im Lufttrockenkasten bei 120—130° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, mit einem gut passenden Uhrglase, welches mit einem Ausschnitt für den Glasstab versehen ist, bedeckt und gewogen. Die Gewichtszunahme mit

$$1{\cdot}2432\left(=\frac{C_3H_8O_3}{C_3H_6O_2}=\frac{92}{73}\right)$$

multipliziert gibt die Menge des im untersuchten Glycerin enthaltenen, reinen Glycerins. Eine solche Bestimmung dauert 3 bis 4 Stunden. Die Resultate sind ziemlich befriedigend, die Differenzen betragen im Durchschnitt 0·6, im Maximum 1·5 %.

Diese Abweichungen schreibt Morawski folgenden Umständen zu: 1. Das Bleioxyd enthält etwas Mennige. 2. Das Trocknen wurde nicht in kohlensäurefreier Luft vorgenommen.

Auch die Dynamit-Aktien-Gesellschaft in Hamburg bestimmt das Glycerin durch Eindampfen (s. S. 456).

e) Durch Oxydation.

Diese Methoden sind S. 241 ff. genau beschrieben. Von konzentrierten Glycerinlösungen werden 0·2—0·4 g, von verdünnten entsprechend mehr, in ca. 500 ccm Wasser unter Zusatz von 10 g

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 22. 416 u. Chem.-Ztg. 1889. 13.

Kalihydrat mit Permanganat oxydiert. Diese Verfahren eignen sich am besten für sehr verdünnte Glycerinlösungen, indem bei denselben die physikalischen Methoden nicht mehr anwendbar sind. Man kann z. B. nach Benedikt und Zsigmondy den Glyceringehalt einer Lösung, welche nur 0·03 % Glycerin enthält, noch auf ca. 0·0003 % genau bestimmen. Unter der Voraussetzung, daß nur wenig organische Verunreinigungen vorhanden sind, geben diese Methoden weit bessere Resultate als die unter f und g beschriebenen.

f) Durch Überführung in Benzoate.

Diez[1]) löst 0·1 g Glycerin in 10, beziehungsweise 20 ccm Wasser, versetzt in einem Kolben mit 5 ccm Benzoylchlorid und 35 ccm 10 %iger Natronlauge und schüttelt 10—15 Minuten lang unter öfterem Abkühlen und ohne Unterbrechung. Die sich abscheidende Benzoylverbindung wird nach dem Zerreiben mit der alkalischen Flüssigkeit und kurzem Stehen auf einem bei 100° C. getrockneten Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, im Filter bei 100° C. 2—3 Stunden lang getrocknet, gewogen und aus dem Gewicht der Benzoate durch Multiplikation mit 0·385 der Glyceringehalt berechnet. Die Methode gibt für die Zwecke der Fett- und Glycerinanalyse ganz unbefriedigende Resultate, indem sich wechselnde Gemenge von Di- und Tribenzoaten bilden. Berechnet man aber auch aus der Verseifungszahl[2]) die im Niederschlag enthaltene Glycerinmenge, so bleibt die Methode doch noch fehlerhaft, weil beträchtliche Mengen Glycerin in Lösung bleiben.

g) Aus dem Lösungsvermögen für Kupferoxyd.[3])

In einem graduierten Cylinder von 100 ccm Inhalt, welcher etwas über dem Teilstriche 50 ein seitliches Ablaßrohr mit Glashahn angesetzt hat, wird 1 g Glycerin mit 50 ccm starker Kalilauge (1 T. Kalihydrat, 2 T. Wasser) übergossen und unter Umschütteln so lange mit schwacher Kupfervitriollösung versetzt, bis sich ein ziemlich beträchtlicher, bleibender, blauer Niederschlag gebildet hat. Dann füllt man bis zu 100 ccm an, schüttelt, läßt nach dem Absitzen des Niederschlages einen aliquoten Teil der Flüssigkeit durch den Hahn ab und bestimmt die Menge des

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 11. 472.
[2]) Benedikt und Cantor, Zeitschr. f. ang. Chem. 1888. 460.
[3]) Muter, Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 130.

darin enthaltenen Kupferoxyds, z. B. durch Titration mit Cyankalium. Man säuert zuerst mit Salpetersäure an, versetzt dann mit Ammoniak im Überschusse und läßt auf Kupferoxyd gestellte Cyankaliumlösung hinzufließen. Von der aus der verbrauchten Anzahl Kubikcentimenter berechneten Kupferoxydmenge hat man noch jene kleine Quantität dieses Oxydes abzuziehen, welche schon von konzentrierter Kalilauge allein in Lösung gebracht wird. Man ermittelt dieselbe ein für allemal durch einen blinden Versuch ohne Glycerin.

Den Wirkungswert des Glycerins stellt man mit reinem Glycerin fest. Die Resultate sind nach den Angaben Muters befriedigend, die Belege meist bis auf 1 % genau.

h) Durch Überführung in Nitroglycerin.

In der Sprengstoffbranche werden nur reine, destillierte Glycerine angewendet. Die besten Marken nähern sich in der Zusammensetzung den chemisch reinen Glycerinsorten.

Champion und Pellet[1]) prüfen das für die Dynamitfabrikation bestimmte Glycerin in folgender Weise:

30 g Glycerin werden mit 250 g einer Mischung von 1 T. farbloser, rauchender Salpetersäure und 2 T. Schwefelsäure von 60° Bé nach den für die Nitroglycerindarstellung geltenden Vorschriften behandelt, das erhaltene Nitroglycerin gewaschen, über Chlornatrium filtriert und gewogen. Die Temperatur beim Nitrieren soll nicht über 30° C. steigen. Nach diesem Verfahren geben 100 T. reines Glycerin 194 T. Nitroglycerin, während die theoretische Ausbeute 246·74 T. beträgt.

Lewkowitsch[2]) empfiehlt, die Nitrierungs- und Scheidungsprobe nach folgender Vorschrift auszuführen:

375 g Salpeterschwefelsäuregemisch (hergestellt durch Mischen eines Gewichtsteiles rauchender Salpetersäure [$d = 1{\cdot}5$] mit zwei Gewichtsteilen reiner, konzentrierter Schwefelsäure [$d = 1{\cdot}845$]) werden nach vollständigem Erkalten in ein ca. 500 ccm fassendes Becherglas gebracht, welches in ein geräumiges, mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß eingestellt wird. Das Kühlwasser fließt während der Nitrierung kontinuierlich ab und zu. Hierbei ist zu achten, daß der Kautschukschlauch, welcher das Kühlwasser zuführt, sicher am Wasserleitungsrohre sitzt, da sonst bei einer Druckänderung in der Wasserleitung der Kautschukschlauch wegge-

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 14. 391.

[2]) Chem.-Ztg. 1895. 1423.

schleudert werden könnte. Würde in einem solchen Falle Wasser in das Nitriergefäß spritzen, so könnte leicht die Temperatur sich bis zum Explosionspunkte steigern. Aus diesem Grunde benutzt man auch zweckmäßig ein dünnwandiges Becherglas, damit man im Momente der Gefahr eventuell mit dem als Rührer dienenden Thermometer den Boden des Becherglases durchstoßen kann.

Ist die Temperatur des Säuregemisches auf ca. 12°—15° C. gesunken, so läßt man 50 g des zu untersuchenden Dynamitglycerins, das man in einem mit Ausguß versehenen Becherglase abgewogen hat, unter ständigem Rühren mit dem Thermometer tropfenweise in die Säure fließen. Die Temperatur soll unter 25° C. gehalten werden, und darf auf keinen Fall 30° C. übersteigen. Auch ist stets zu achten, daß lokale Erwärmungen möglichst vermieden werden.

Nachdem alles Glycerin eingetragen ist, wird weiter gerührt, bis die Temperatur auf 15° C. gefallen ist, und dann das Gemisch von Nitroglycerin und Säure in einen absolut trockenen Scheidetrichter gebracht, welcher zweckmäßig vorher mit konzentrierter Schwefelsäure ausgespült wird.

Das Nitroglycerin scheidet sich rasch über dem Säuregemische ab. Je schneller die Scheidung erfolgt, desto besser eignet sich das Glycerin zum Nitrieren. Wenn Schleier oder Flocken im Nitroglycerin schweben, oder wenn die Scheidung nicht in 5—10 Minuten vollendet ist, oder wenn die Scheidungslinie infolge einer wolkigen Zwischenschicht undeutlich ist, ist das Glycerin als Dynamitglycerin unbrauchbar.

Bei sehr schlechtem Glycerin ist überhaupt keine Scheidungsgrenze kenntlich, und das Nitroglycerin erscheint wie von einem Zellengewebe durchsetzt, das erst nach vielen Stunden niederfällt.

Soll auch eine quantitative Glycerinbestimmung mit der Nitrierungsprobe verbunden werden, so wird vorerst das Becherglas, in welchem das Glycerin abgewogen wurde, zurückgewogen. Es ist nämlich gefährlich, die letzten Reste des Glycerins mit dem Gemische von Nitroglycerin und Säure auszuspülen. Wenn die Scheidung völlig stattgefunden hat, wird das Säuregemisch möglichst vollständig abgezogen, und das Nitroglycerin vorsichtig, ohne zu schütteln, umgeschwenkt, und dann auch noch die letzten Säurereste entfernt. Hierauf wird erst mit Wasser von 35°—40° C., dann 1—2 mal mit 20 $^0/_0$ iger Natriumkarbonatlösung und zuletzt abermals mit Wasser gewaschen, und das Nitroglycerin in eine 100 ccm-Bürette gebracht, in welcher sich mitgeführtes Wasser oben abscheidet. Die Anzahl der Kubikcentimeter wird abge-

lesen, und mit dem spezifischen Gewichte des Nitroglycerins (1·6) multipliziert und so das absolute Gewicht berechnet.

Die Ausbeute an Nitroglycerin soll nach Lewkowitsch mindestens 207—210 % betragen.

Die theoretische Ausbeute beträgt 246·7 %.

Die in den Waschwässern gelöst enthaltenen Mengen von Nitroglycerin werden vernachlässigt.

Zur Zerstörung des erhaltenen Nitroglycerins läßt man dasselbe im Freien in eine nicht zu dicke Schichte trockener Sägespäne fließen und entzündet es mit einem Streichholz, wobei es langsam und ohne Gefahr abbrennt.

Zur Glycerinbestimmung in Destillatglycerinen können natürlich auch die Oxydationsmethoden und das Acetinverfahren benutzt werden. Die ersteren werden um so genauere Resultate liefern, je weniger organische Verunreinigungen das Glycerin besitzt.

4. Rohglycerin.

Zur Bestimmung des Glyceringehaltes von Rohglycerinen ist namentlich das von Benedikt und Cantor[1]) empfohlene Acetinverfahren geeignet. Zu dessen Kontrolle empfiehlt sich die Hehnersche[2]) Oxydation mit Bichromat. Die Permanganatmethode von Benedikt und Zsigmondy kann allerdings auch zur Prüfung von Rohglycerinen verwendet werden, doch muß die mit Wasser verdünnte Probe zur Entfernung gewisser Verunreinigungen erst mit Bleiessig gefällt, vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt und neuerdings filtriert werden, bevor dasselbe mit Permanganat oxydiert werden darf.

Über die Bestimmung der anorganischen und organischen Beimischungen des Rohglycerins s. Glycerin.

a) Acetinverfahren.

Glycerin geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in Triacetin über. Löst man sodann in Wasser und neutralisiert die freie Essigsäure genau mit Natronlauge, so läßt sich hierauf die Menge des in Lösung befindlichen Triacetins leicht durch Verseifen mit Natronlauge und Zurücktitrieren des Überschusses bestimmen. Zur Ausführung des Versuches bereitet man:

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1888. 460.

[2]) Monit. scientif. 1889. 429.

1. $^1/_2$- bis $^1/_1$-Normalsalzsäure, deren Titer auf das genaueste gestellt sein muß.

2. Verdünnte, nicht titrierte Natronlauge mit nicht mehr als 20 g Natronhydrat im Liter. Des bequemeren Arbeitens halber verbindet man das Gefäß, in welchem sie aufbewahrt wird, mit einer Nachflußbürette.

3. Konzentrierte, etwa 10 % ige Natronlauge. In die 1—1·5 l fassende Flasche setzt man mittels Kautschukpfropfens eine 25 ccm-Pipette ein, deren oberes Ende mit einem Stückchen Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen ist.

Man wägt etwa 1·5 g der Probe in einem weithalsigen Kölbchen mit kugelförmigem Boden von etwa 100 ccm Inhalt ab, fügt 7—8 g Essigsäureanhydrid und etwa 3 g vollständig entwässertes Natriumacetat hinzu und kocht 1—$1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler. Man läßt etwas abkühlen, verdünnt mit 50 ccm Wasser und erwärmt bis zur vollständigen Lösung. Die Flüssigkeit soll dabei nach Hehner nicht ins Sieden kommen, weil sich sonst ein Teil des Triacetins zersetzt. Dies muß ebenfalls am Rückflußkühler geschehen, da das Triacetin mit Wasserdämpfen ziemlich leicht und unzersetzt flüchtig ist.

Hat sich das am Boden befindliche Öl gelöst, so filtriert man in einen weithalsigen Kolben von 400—600 ccm Inhalt ab, wodurch die Flüssigkeit von einem meist weißen und flockigen Niederschlag getrennt wird, welcher bei Rohglycerin ziemlich reichlich sein kann und den größten Teil der organischen Verunreinigungen enthält. Man wäscht das Filter gut nach, läßt das Filtrat vollständig erkalten, fügt Phenolphtaleïn hinzu und neutralisiert genau mit der verdünnten Natronlauge. Der Übergang ist bei einiger Aufmerksamkeit leicht zu erkennen; die Neutralität ist erreicht, wenn sich die schwach gelbliche Farbe der Flüssigkeit in Rötlichgelb verwandelt. Eine eigentliche Rotfärbung tritt erst bei einem zu vermeidenden Überschuß der Lauge ein. Die Neutralisation muß in der Kälte und mit verdünnter Lauge (nicht stärker als halbnormal) erfolgen, da das Triacetin sonst schon zum Teil verseift wird.

Man füllt nun die in die 10 % ige Lauge eingesetzte Pipette und läßt sie in die Flüssigkeit ablaufen. Die Pipette muß bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert werden, was am leichtesten erreicht wird, wenn man nach dem Ausfließen des Flüssigkeitstrahles immer dieselbe Anzahl von Tropfen (z. B. drei) nachlaufen läßt. Man kocht eine Viertelstunde und titriert den Überschuß der Lauge mit Salzsäure zurück. Hierauf ermittelt man den Natrongehalt von 25 ccm Lauge, welche man in der

angegebenen Weise abmißt, durch Titration mit Salzsäure. Die Operationen des Neutralisierens und Titrierens sollen so rasch als möglich durchgeführt werden.

Beispiel: 1·324 g Glycerin

25 ccm Lauge neutralisieren . . .	60·5 ccm Norm.-Salzs.
Zum Zurücktitrieren verbraucht . .	21·5 „ „ „
Zur Zerlegung des Triacetins verbraucht	39·0 ccm Norm.-Salzs.

1 ccm Normalsalzsäure entspricht $0·092 : 3 = 0·03067$ g Glycerin.
Somit enthielt die Probe:

$$0·03067 \times 39 = 1·1960 \text{ g Glycerin oder } 90·3\,\%.$$

Nach Filsinger kann das Verfahren der Dynamit-Aktiengesellschaft in Hamburg (S. 456) als Kontrolle des Acetinverfahrens dienen, indem es annähernd gleiche Resultate liefert.

b) Hehners Bichromatverfahren.

Ungefähr 1·5 g Rohglycerin werden in einem 100 ccm-Kolben zur Fällung von Chlor und Oxydation von Aldehyden mit wenig Silberoxyd versetzt und nach Zusatz von etwas Wasser durch 10 Minuten stehen gelassen. Man fügt nun zur Fällung von Verunreinigungen Bleiessig im geringen Überschuß hinzu, füllt das Kölbchen bis zur Marke auf und filtriert einen Teil durch ein trockenes Filter ab. 25 ccm des Filtrates werden in einem vorher mit Schwefelsäure und Bichromat gewaschenen Becherglase mit 50 ccm titrierter Bichromatlösung und sodann mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und zwei Stunden im siedenden Wasserbade erwärmt, wobei man das Gefäß mit einem Uhrglase bedeckt hält (weiter vergl. S. 244).

Die Bichromatlösung muß sehr genau abgemessen sein, außerdem ist die Lufttemperatur während der Titration in Rechnung zu ziehen, da sich die Lösung für jeden Grad um 0·05 % ausdehnt.

F. W. Richardson und A. Jaffé[1]) empfehlen die folgende Vorschrift zur Ausführung des Bichromatverfahrens:

25 g Rohglycerin werden mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und mit 7 ccm offizineller Bleizuckerlösung gefällt. Man filtriert in einen 250 ccm-Kolben, wäscht mit etwa 150 ccm kaltem Wasser, fügt verdünnte Schwefelsäure zum Filtrate zur Fällung des Bleiüberschusses, füllt zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 330.

Filter. 20 ccm des Filtrates, entsprechend 2 g der Substanz, kommen in einen Kolben und werden mit 25 ccm von Hehners Bichromatlösung versetzt. Hierauf werden 25 ccm reiner Schwefelsäure vorsichtig zugefügt, ein Trichter mit kurzem Halse auf den Kolben gesetzt und 20 Minuten lang am Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Oxydation vollendet. Nach dem Erkalten wird auf 250 ccm verdünnt und der Bichromatüberschuß mit Eisenammonsulfatlösung unter Verwendung von Ferricyankalium als Indikator zurücktitriert.

Neben diesen Verfahren zur Glycerinbestimmung in Rohglycerinen wurde noch von Gantter[1]) die gasvolumetrische Bestimmung (siehe auch S. 245) und von Boulez[2]) ein auf der Bildung von Glycerinphosphorsäure $C_3H_5(OH)_2PO_4H_2$ beim Erhitzen von Glycerin mit Phosphorsäureanhydrid gegründetes Verfahren ausgearbeitet.

Das spezifische Gewicht der Rohglycerine wird in der S. 458 angeführten Weise ermittelt.

Zur Aschebestimmung werden etwa 5 g Glycerin in einer Platinschale über kleiner Flamme abgeraucht, und der Rückstand eingeäschert, wobei ein zu starkes Erhitzen wegen der Verflüchtigung der Alkalisalze zu vermeiden ist. Bei sehr aschereichen Glycerinen wird nach dem Abrauchen des Glycerins der Rückstand verkohlt und mit Wasser ausgelaugt und filtriert. Die am Filter verbliebene Kohle wird hierauf eingeäschert, das Filtrat zugefügt, abgedampft und vorsichtig geglüht.

Richmond bestimmt nach dem Verkohlen des Rückstandes, Zusetzen von etwas Schwefelsäure, Abrauchen derselben und Einäschern, die „Sulfatasche“ ähnlich wie bei Rohzuckern.

Dieses Verfahren gibt naturgemäß weniger genaue Resultate.

Organische Verunreinigungen und Arsen werden nach den S. 449 ff. beschriebenen Methoden, und ein etwaiger Gehalt an Sulfiden, Sulfaten und Hyposulfiten nach S. 450 bestimmt.

c) Destillation des Rohglycerins.

Eine Destillationsprobe des Rohglycerins, welche neuerer Zeit öfters quantitativ ausgeführt wird, gibt bei richtiger Leitung der Destillation gute Anhaltspunkte über die Ausbeuten an destilliertem Glycerin, welche aus dem Rohprodukte erhalten werden. Durch

---

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 34. 1895. 421.

[2]) Chem.-Ztg. Rep. 1892. 263; nach Bull. Soc. Chim. du Nord de la France 1892. 4. 115.

eine derartige Bestimmung wird der Prozeß der technischen Glycerindarstellung im kleinen Maßstabe ausgeführt, und man erhält ein Resultat, das dem im Großbetriebe zu erwartenden ziemlich genau entspricht.

O. Heller[1]) und B. Jaffé[2]) haben Apparate zur Vornahme derartiger Destillationen zusammengestellt.

Der Apparat von Jaffé, welcher auch für andere Destillationen Verwendung finden kann, ist in Fig. 59 abgebildet.

A ist eine tubulierte Retorte, welche mit mehreren Kondensationsvorlagen, *B*, B_1, B_2, verbunden ist. Die erste oder die ersten beiden Vorlagen sind leer, die folgenden sind mit ganz wenig Wasser gefüllt, und die letzte steht mit einer Wasserluft-

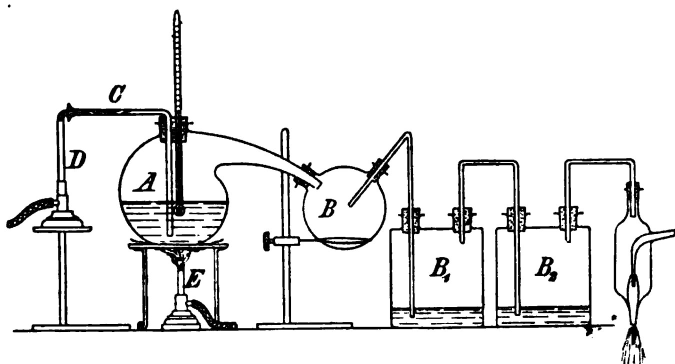


Fig. 59.

pumpe in Verbindung. In den Tubulus der Retorte ist außer dem Thermometer ein offenes, 3—4 mm weites Kupferrohr *C* vermittels eines durchbohrten, runden Stückes einer Asbestplatte eingesetzt Der ganze Tubulus wird mit Lehm verschmiert. Das Rohr *C* reicht entweder bis in die Flüssigkeit und wird zweckmäßig entweder durch ein übergestülptes Glasrohr vor der direkten Berührung mit derselben geschützt, oder man läßt dasselbe nur bis zum Flüssigkeitsspiegel reichen. Vor das offene Ende des Rohres *C* stellt man einen Bunsenbrenner *D*. Wird nun der Brenner angezündet und die Luftpumpe in Gang gesetzt, so werden die Verbrennungsprodukte des Gases, gemischt mit atmosphärischer Luft, eingesaugt und bewirken die Destillation der in der Retorte befindlichen Flüssigkeit. Des zweiten Brenners *E* bedient man sich wesentlich nur zu Beginn der Operation, um die Flüssigkeit

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 1894. 28.
[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 23. 1893. 123.

schneller auf die Destillationstemperatur zu bringen, obgleich dies auch ohne Erwärmung von außen gelingt.

Die Destillation erfolgt, so ausgeführt, zwar nicht mit reinem Wasserdampf, da auch die übrigen Verbrennungsprodukte des Leuchtgases, insbesondere Kohlensäure und Kohlenoxyd, und außerdem atmosphärische Luft gleichzeitig durch die zu destillierende Flüssigkeit gesaugt werden, was jedoch in diesem Falle ohne Belang ist. Sollen die übrigen Verbrennungsprodukte ausgeschlossen werden, so kann statt der Leuchtgasflamme eine Wasserstoffflamme verwendet werden.

Die Regulierung der Temperatur kann man durch die Stärke des Wasserstromes der Luftpumpe, durch die Größe der Leuchtgasflamme und durch die Länge des Metallrohres leicht bewerkstelligen. Das in den während der Destillation zu kühlenden Vorlagen angesammelte Destillat kann einerseits gewogen werden, und überdies kann in demselben, nachdem die Inhalte der Vorlagen gemischt wurden, eine Glycerinbestimmung nach dem Permanganatverfahren oder nach dem Acetinverfahren etc. ausgeführt und der Gehalt an dem zu gewinnenden Glycerin ermittelt werden.

Zur Glycerinbestimmung in Seifenlaugen werden 25 g der Probe mit Wasser verdünnt, mit Bleizuckerlösung gefällt und filtriert; das Filtrat samt dem Waschwasser wird in einem 500 ccm Kolben zur Entfernung des Bleizuckerüberschusses mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, zur Marke aufgefüllt, durch ein trockenes Filter filtriert und in einem aliquoten Teile dieses Filtrats wird nach der Bichromatmethode der Glyceringehalt ermittelt.

K. Acetin.

Dasselbe stellt ein Gemisch von Diacetin und Triacetin dar; es findet neuerer Zeit im Zeugdruck als Lösungsmittel für Farbstoffe häufiger Verwendung.

Die Gehalte an Diacetin und Triacetin lassen sich auf Grund von zwei Bestimmungen leicht ermitteln.

In einer Probe wird nach dem Neutralisieren der freien Säure bei Gegenwart von Phenolphtaleïn die Ätherzahl bestimmt, und aus derselben die an Glycerin gebundene Essigsäuremenge ermittelt.

In einer zweiten Probe wird nach S. 475 eine Glycerinbestimmung nach Benedikt und Cantor ausgeführt.

Über den Verlauf der Reaktion beim Erhitzen von Glycerin mit Eisessig siehe S. 44.

L. Faktis.

Unter diesem Namen kommen eine Reihe von Kautschuksurrogaten in den Handel, welche entweder durch Erhitzen von fetten Ölen mit Schwefel, oder durch Einwirkung von Chlorschwefel (S_2Cl_2) auf fette Öle erhalten werden. Von den fetten Ölen finden zur Herstellung von Faktis in erster Linie Leinöl, häufig auch Walnußöl, Leindotteröl, Cottonöl, Rüböl, Arachisöl, Maisöl, Ricinusöl etc. Verwendung. Auch „lösliches Ricinusöl", d. i. oxydiertes Cottonöl, kann zur Erzeugung von Faktis verwendet werden.

Man unterscheidet weiße Faktis (Produkte der Einwirkung von Chlorschwefel auf fette Öle) und braune Faktis (durch Erhitzen von Ölen mit Schwefel erzeugt).

Die weißen Faktis sind schwach gelbliche, krümelige, elastische, feste Massen, welche neutrale Reaktion zeigen sollen und einen etwas ölartigen Geruch besitzen; sie sind vollkommen verseifbar.

Die braunen Faktis stellen dunkelbraune, dem Kautschuk ähnliche, aber leichter als dieser zerreißbare Massen dar, welche gleichfalls vollkommen verseifbar sind.

Ulzer und Horn[1]) haben erst konstatiert, daß die weißen Faktis Triglyceride sind, bei welchen sich der Chlorschwefel an die doppelten Bindungen angelagert hat, und daß beim Verseifen das Chlor in Form von Chlorwasserstoff abgespalten wird.

Die Analyse zweier Handelsproben von weißen Faktis ergab die folgenden Resultate:

	Weiße Faktis englischer Provenienz	Weiße Faktis deutscher Provenienz
Asche	2·68 %	0·07 %
Chlor	7·69 „	7·50 „
Schwefel	7·40 „	9·16 „
Schwefelgehalt der Fettsäuren	7·36 „	— „
Glycerin (nach Benedikt und Zsigmondy)	6·97 „	7·57 „
Verseifungszahl	259·50	—

Henriques[2]) gibt folgende Tabelle über die Zusammensetzung einer Anzahl Faktis:

[1]) Mitteil. d. k. k. Techn. Gew.-Mus. in Wien 1890.
[2]) Chem.-Ztg. 1894. 635.

	Handelsmuster: Weiße Faktis A	Weiße Faktis B	Weiße Faktis C	Braune Faktis A	Braune Faktis B	Leinöl-surrogate aus frischem Öl	Leinöl-surrogate aus oxydiertem Öl	Rüböl-surrogate aus frischem Öl	Rüböl-surrogate aus oxydiertem Öl	Mohnölsurrogat aus oxydiertem Öl	Leinöl-, Rübölsurrogate aus oxydiertem Öl	Ricinusöl-surrogate mit dem Minimum Chlorschwefel	Ricinusöl-surrogate mit dem Maximum Chlorschwefel	Surrogat aus löslichem Ricinusöl (oxydiertem Cottonöl)
Schwefelgehalt	6·4	6·17	8·25	15·48	17·71	9·34	4·78	8·28	6·59	7·68	—	4·82	10·6	6·23
Chlorgehalt	5·0	5·86	8·88	0·7	0·36	8·84	4·85	7·62	5·95	7·44	—	6·70	8·95	5·36
Wasser	0·85	1·0	—	—	—	3·02	0·85	—	—	—	—	—	—	—
Asche	0·8	5·51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fettsäuren	90·45	73·58	—	—	—	79·6	81·67	86·89	87·95	74·90	—	85·35	—	—
Schwefel i. d. Fettsäuren	6·12	6·45	8·15	14·14	15·20	9·88	4·06	8·34	6·54	8·32	—	5·32	—	6·44
Chlor in den Fettsäuren	0·83	0·43	—	—	—	wenig	0·60	wenig	wenig	—	—	0·26	wenig	wenig
Jodzahl	30·9	31·0	32·6	42·0	42·0	56·3	52·6	32·5	29·9	33·6	42·8	35·2	21·9	30·3
Jodzahl der Fettsäuren	91·3	91·2	102·3	129·0	125·6	160·3	141·21	101·5	102·8	133·3	129·2	136·2	143·5	91·5
Acetylzahl	—	—	—	—	—	21	19·6	31	—	—	—	—	105·6	51·3

Die zur Erzeugung eines festen Surrogates notwendige Menge Chlorschwefel steht außer Zusammenhang mit der Trockenfähigkeit der Öle, und die Angabe Bruce Warrens, daß nur trocknende Öle feste Surrogate geben, wurde von Henriques widerlegt.

Ricinusöl bedarf am wenigsten, nämlich 20 %, Cottonöl am meisten (45 %) Chlorschwefel, während Leinöl mit 30 %, Mohnöl mit 35 %, Rüböl mit 25 % und Olivenöl ebenfalls mit 25 % schon Faktis liefern.[1])

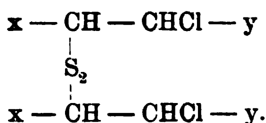
Oxydierte Öle bedürfen zur Bildung von Faktis weitaus weniger Chlorschwefel. Auf 250°—300° C. erhitztes Leinöl benötigte nach Henriques 10 % Chlorschwefel.[2]) Auf solche Weise hergestellte Faktis enthalten nur circa $4^1/_2$—$6^1/_2$ % Schwefel und ebenso viel Chlor, was ihre Haltbarkeit günstig beeinflußt.

Die chemischen Vorgänge bei der Bildung von Faktis sind noch nicht vollkommen aufgeklärt.

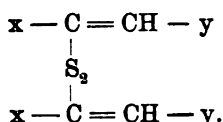
Henriques[3]) nimmt an, daß bei den weißen Faktis sich der Chlorschwefel an die doppelte Bindung der ungesättigten Fettsäuren anlagert:

---

1) Henriques, Chem.-Ztg. 1893. 636.
2) Henriques, D. R.-P. No. 73045 v. 17. Febr. 1893.
3) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 691.

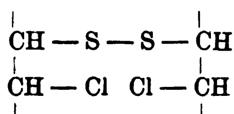


Beim Verseifen spaltet sich nach Ulzer und Horn und nach Henriques Chlorwasserstoff ab, und es entstehen ungesättigte Schwefelverbindungen:



Die Ansicht von Henriques über die Art und Weise der Bindung von Chlor und Schwefel in den weißen Faktis erhält eine Stütze durch die Beobachtungen, welche Weber[1]) bei der Vulkanisation von Kautschuk mit Chlorschwefel machte. Er fand, daß sich ebenso wie bei den Derivaten der ungesättigten Triglyceride Chlor und Schwefel im vulkanisierten Kautschuk in molekularem Verhältnis vorfindet.

Weber nimmt die Anlagerung an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Kautschuks ebenso an, wie die bekannte Anlagerung von Chlorschwefel an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, nämlich:



wobei multiple Verbindungen entstehen.

Bei der Verseifung der weißen Faktis mit alkoholischer Kalilauge wird, wie dies Ulzer und Horn[2]) und später Henriques (siehe die Tabelle) gezeigt haben, das Chlor bis auf äußerst geringe Mengen eliminiert, und es bilden sich Schwefelderivate der ungesättigten Fettsäuren. Das Chlor wird nicht durch Hydroxylgruppen ersetzt, sondern tritt mit einem an ein benachbartes Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatom als Chlorwasserstoff aus, ein Umstand, durch welchen die höheren Jodzahlen der aus den Faktis hergestellten, schwefelhaltigen Fettsäuren erklärt werden. Aus den Acetylzahlen der Faktis geht hervor, daß der Schwefel nicht in Form einer Hydrosulfurylgruppe gebunden sein kann, da

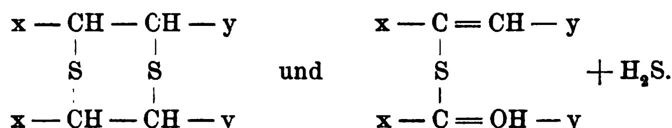
[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1893. 112 u. 130.

[2]) Ulzer u. Horn, Mitteil. d. k. k. Technol. Gew.-Mus. 1890.

sich diese letztere bei der Acetylierung ebenso verhalten müßte, wie eine Hydroxylgruppe, und die Acetylzahlen der Faktis aus Leinöl etc. verhältnismäßig niedrig gefunden wurden; außerdem versagen sämtliche Reaktionen auf Merkaptane. Die weißen und auch die braunen Faktis sind unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, und werden von wäßrigen Alkalilösungen nur sehr schwer verseift. Sie verhalten sich auch gegen organische Lösungsmittel sehr widerstandsfähig.

Die braunen Faktis enthalten nach Henriques[1]) und auch nach J. Altschul[2]) den Schwefel zum größten Teil angelagert und nicht substituiert, da ungesättigte Fettkörper beim Erhitzen mit Schwefel auf mäßige Temperaturen keinen oder nur äußerst geringe Mengen von Schwefelwasserstoff entwickeln. Gesättigte Fettkörper, wie z. B. Stearinsäure, wirken jedoch erst bei beginnender Schwefelwasserstoffentwicklung auf Schwefel ein. Dann entstehen jedoch nur Substitutionsprodukte, welche der von Benedikt und Ulzer[3]) beschriebenen Sulfoölsäure ähnlich zusammengesetzt sein sollen.

Die Verseifung der Produkte der Einwirkung von Schwefe auf fette Öle (braunen Faktis) geht nach Henriques zum kleinen Teile in der gleichen Weise wie bei den weißen Faktis vor sich:



Ähnlich, wie oxydierte Öle zur Bildung von Faktis weniger Chlorschwefel aufnehmen, als nicht oxydierte Öle, benötigen auch geschwefelte Öle weniger Chlorschwefel um kautschukähnliche Massen zu bilden, als nicht geschwefelte Öle. Hierdurch ist die Analogie in der Bindung des Sauerstoffs und des Schwefels bei Fetten mit ungesättigten Fettsäuren erwiesen.

Rohes Leinöl benötigt beispielsweise zur Bildung eines festen, leicht zerreiblichen Faktis 25—30 % Chlorschwefel, während aus geschwefeltem Leinöle schon durch die Einwirkung einer Menge von 10—12 % Chlorschwefel ein solcher Faktis erhalten wird.

Bei der Schwefelbestimmung in Kautschuksurrogaten geht dem Schmelzprozeß mit Ätzkali und Salpeter nach Henriques[4])

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 691.
[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 535.
[3]) Monatshefte f. Chemie 1887. 208.
[4]) Chem.-Ztg. 1892. 411.

noch zweckmäßig eine Zersetzung mit konzentrierter Salpetersäure voran.

Eine gleiche Zersetzung bei Gegenwart von Silbernitrat, welches in fester Form zugefügt wird, empfiehlt sich auch als vorbereitende Prozedur bei der Chlorbestimmung, welch letztere auch noch zweckmäßig nach Carius ausgeführt werden kann (Ulzer).

Zur Bestimmung der Jodzahl ist zu bemerken, daß man, da sich die Faktis in Chloroform nur sehr wenig lösen, unter oftmaligem Umschütteln 12 Stunden stehen läßt. Beim Rücktitrieren des Jodüberschusses macht sich der Umstand, daß die Faktis hartnäckig Jod zurückhalten, unangenehm bemerkbar, und es bedarf eines andauernden Schüttelns zur Vollendung der Titration.

Zur Bestimmung der Acetylzahl wird das Produkt der Acetylierung mit nicht gestellter Lauge verseift, und die Essigsäure nach Zusatz von Schwefelsäure abdestilliert, und im Destillate titriert, da die verseifte Probe so dunkel gefärbt ist, daß eine direkte Titration nicht gelingt.

Für die Analyse von Gemengen von Kautschuk und Faktis hat Henriques folgende Einzelbestimmungen vorgeschlagen:

a) Gesamtschwefelgehalt,
b) Gesamtasche,
c) Bestimmung des Gewichtes des beim Extrahieren mit alkoholischer Kalilauge nicht verseiften Anteiles.
d) Schwefelgehalt dieses Anteiles,
e) Asche desselben,
f) Schwefelgehalt der in die alkalische Lösung gegangenen Fettsäuren.

Zur Ermittelung des mit alkoholischer Kalilauge nicht verseifbaren Anteiles werden 1·5—2 g Substanz 2—3 Stunden zweimal mit alkoholischer Kalilauge gekocht, und für den mit in Lösung gegangenen Kautschuk 2·5 % von den Fettsäuren in Abzug gebracht.

Außerdem ist bei den meisten Faktis eine Chlorbestimmung unerläßlich.

II. Geblasene Öle.

Blown oils (s. auch S. 69).

Unter diesem Namen, ferner unter den Bezeichnungen „Oxydised oil“, „Base oil“, „Soluble Castor oil“, „Thickened oil“ kommen eine Anzahl von fetten Ölen in den Handel, welche durch Erhitzen auf eine Temperatur bis zu 120° C. und Einblasen von

Luft oxydiert worden waren, und wegen ihrer Dickflüssigkeit (sie nähern sich in dieser Beziehung dem Ricinusöl) für sich, oder gemischt mit Mineralölen etc. als Schmieröle Verwendung finden. Sie sind in Alkohol leichter löslich als die nicht oxydierten Öle, aber weitaus schwieriger als Ricinusöl. Nach Benedikt und Ulzer[1]) löst sich ein Teil Baumwollsamenöl bei 18° C. in 35·7 Teilen absoluten Alkohols, ein Teil geblasenes Baumwollsamenöl (Laboratoriumsversuch) in 22·9 Teilen absoluten Alkohols und ein Teil geblasenes Baumwollsamenöl (des Handels) in 14·9 Teilen absoluten Alkohols.

	Rapsöl	Rapsöl, teilweise geblasen	Rapsöl, geblasen	Rapsöl, geblasen (Handelssorte)	Cottonöl, geblasen (Handelssorte)	Walratöl	Walratöl, geblasen
Spez. G. b. 15·5° C. (Wasser von 50° C. = 1000) . .	914·1	927·5	961·5	967·2	974·0	879·9	898·9
Freie Fettsäuren (auf Ölsäure ber.)	5·10	5·01	7·09	4·93	3·38	1·97	3·27
Unverseifbare Bestandteile (Proz.)	0·65	—	0·76	2·80	1·00	36·32	34·65
Verseifungszahl	173·9	183·0	194·9	197·7	213·2	130·4	142·3
Jodzahl	100·5	88·4	63·2	63·6	56·4	82·1	67·1
Erhitzung m. konz. Schwefelsäure (Maumené) . . .	135° C.	—	—	253° C.	227° C.	—	—
Lösliche, nicht flüchtige Fettsäuren (Proz.) . . .	0·52	—	9·20	11·16	9·00	—	—
Lösliche, flüchtige Fettsäuren (Proz.)	0·52	—	0·82	1·90	1·94	—	—
Jodzahl der unlöslichen Fettsäuren	—	—	66·5	70·2	62·7	—	—
Mittleres Molekulargewicht der unlösl. Fettsäuren .	—	—	327	317	296	—	—
Mittleres Molekulargewicht der löslichen, nicht flüchtigen Fettsäuren . . .	—	—	241	—	—	—	—
Mittleres Molekulargewicht der löslichen, flüchtigen Fettsäuren	—	—	72	76	104	—	—

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1887. 245.

Tabelle I.

Bezeichnung	Spez. Gew. bei 15° C.	Brechungsindex bei 40° C.	Crismer-Zahl (alkohol. absol.)	Jodzahl (v. Hübl)	Köttstorferzahl	Säurezahl	Acetylzahl der Fettsäuren	Elementar-Analyse: Kohlenstoff %	Elementar-Analyse: Wasserstoff %	Elementar-Analyse: Sauerstoff %	Mittleres Molekulargewicht	Kalorien	Polarisation	Flüchtige Säuren: ccm $\frac{n}{10}$ NaOH auf 5 g	Flüchtige Säuren: mg KOH auf 1 g
Gereinigtes Kolzaöl des Handels . .	0·9135	60	89·5	96·20	170	4·50	7·20	76·50	11·44	12·06	—	9706	0	0	0
Oxydiertes Kolzaöl aus dem Jahre 1898	9·9772	70	39	47·20	163	16·90	32·00	73·09	10·64	16·27	1448	8780	0	6·97	7·8
Oxydiertes Kolzaöl im Juni 1901 erhalten	0·9745	70	53·5	54·10	175·10	8 16	40·00	72·21	10·35	17·44	1461	8803	0	5·94	6·7

Tabelle II.

Bezeichnung		Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktion, bei 40° C. (Abbe)	Elementar-Analyse: Kohlenstoff %	Elementar-Analyse: Wasserstoff %	Elementar-Analyse: Sauerstoff %
Fettsäuren aus gereinigtem Kolzaöl		Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig	174	98	51	77·18	12·84	9·98
Fettsäuren in Petroläther löslich	Oxydiertes Öl von 1898 . .	32° C.	152	78	49	70·52	8·97	20 51
	Oxydiertes Öl von 1901 . .	33° C.	159	84	50	70·90	11·10	18·00
Fettsäuren in Petroläther unlöslich	Oxydiertes Öl von 1898 . .	schwer flüssig	191	36	unbestimmbar	67·17	9·93	22·90
	Oxydiertes Öl von 1901 . .	„	189	29·7	„	65·18	10·55	24·27

Die geblasenen Öle besitzen verhältnismäßig hohe Acetylzahlen und erniedrigte Jodzahlen, und sind als Glyceride zu bezeichnen.

Eine Anzahl von Analysen von geblasenen Ölen wurde von Thomson und Ballantyne ausgeführt[1]) (siehe vorhergehende Tabelle S. 486).

Die beiden Tabellen auf S. 487 enthalten die Ergebnisse der Analyse von zwei Proben von oxydiertem Kolzaöl neben den analogen Daten von gereinigtem Kolzaöl des Handels von E. Lecocq und H. Daudervoort.[2])

Außer als Schmiermittel und als Zusatz zu Schmiermitteln (auch für konsistente Fette) finden die geblasenen Öle nach Gans[3]) noch in der Seifenfabrikation und zur Herstellung von Kautschuksurrogaten Verwendung.

---

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 1892. 253; aus Journ. Soc. Chem. Ind. 1892. 11. 506.

[2]) Bull. de l'ass. Belge des Chim. 1901. 23.

[3]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1894. 2, 3 u. 4.

X.

Untersuchung der flüssigen Fette.

Wenn sich auch die flüssigen Fette (Öle und Trane) ihrem chemischen Verhalten nach in einige größere, überdies nicht streng begrenzte Gruppen teilen lassen, so stehen sich doch innerhalb dieser Gruppen viele Glieder in ihrer Zusammensetzung so nahe, daß die Erkennung jedes einzelnen in Gemengen von mehreren, ja auch nur von zwei Ölen oft außerordentlich schwierig ist. An eine quantitative Scheidung ist der Natur der Sache nach nicht zu denken, da fast sämtliche Öle der Hauptmasse nach aus denselben chemischen Verbindungen bestehen.

Trotzdem ist man in den meisten Fällen dazu gelangt, mit Sicherheit entscheiden zu können:

1. Aus welchem Öle eine Probe bestehe, und
2. ob es rein oder verfälscht sei.

Liegt ein Gemenge von nur zwei Ölen vor, so wird man

3. in der Regel beide Bestandteile qualitativ nachweisen und häufig auch quantitativ bestimmen können.

Mischungen von drei oder mehr Ölen liegen selten vor. Bei solchen führt die Analyse nur in speziellen Fällen zum Ziel, doch wird es fast immer gelingen, einen oder zwei Bestandteile mit Sicherheit nachzuweisen.

Bei der Prüfung auf Verfälschungen muß man in erster Linie auf die stets wechselnden Preisverhältnisse der einzelnen Öle Rücksicht nehmen, da selbstverständlich nur die tiefer im Preise stehenden Öle als Zusätze verwendbar sind. In zweifelhaften Fällen wird man daher vor Beginn der Untersuchung in die Preislisten einsehen.

Erhält man ein Ölgemisch von ganz unbekannter Zusammensetzung zur Analyse, so wird man ebenfalls seinen Preis zu erfahren suchen, indem sich auf Grund desselben nicht selten eine ganze Reihe kostspieligerer Gemengteile ausschließen läßt.

Die sogenannten, organoleptischen Methoden, d. i. die Prüfung durch Geruch und Geschmack, setzen große Übung voraus. Der Geruch kann in manchen Fällen den Verdacht auf eine bestimmte Verfälschung lenken. Er tritt meist deutlicher beim Erwärmen oder nach Clarke beim Vermischen mit Schwefelsäure hervor. Einen charakteristischen Geruch zeigen namentlich Olivenöl, Rüböl, Specköl, Leindotteröl, Holzöl und die Trane. Noch schwieriger als durch den Geruch ist die Unterscheidung durch den Geschmack.

In den Abschnitten IV und VII sind die physikalischen und die allgemein verwendbaren, chemischen Methoden beschrieben worden, deren man sich zur Untersuchung der Fette bedient. Im folgenden soll ihre Anwendung zur Untersuchung der Öle besprochen werden. Man hat meist von vornherein Anhaltspunkte, nach welchen man unter den angeführten Methoden jene auswählt, von welcher man nach der Natur des Falles am meisten Aufschluß erwartet (vergl. die Prüfung der einzelnen Fette im speziellen Teil). Sodann vergleicht man die gefundenen Resultate mit den in den Tabellen enthaltenen Angaben für die einzelnen Öle.

Von den mit Hilfe der physikalischen Methoden ermittelten Eigenschaften eines Öles sind zu seiner Beurteilung das spezifische Gewicht und der Erstarrungspunkt des Öles, ferner der Schmelz- und Erstarrungspunkt des daraus durch Verseifung abgeschiedenen Fettsäuregemisches und die optischen Methoden am brauchbarsten. In letzterer Zeit legt man auch der viskosimetrischen Prüfung einen größeren Wert bei.

Von den chemischen Methoden sind jene am wichtigsten, die sich mit der Fettsubstanz selbst befassen, so z. B. die Elaïdinprobe und die quantitativen Reaktionen. Weniger maßgebend sind jene Reaktionen, in welchen die Fettsubstanzen begleitende Nebenbestandteile der Öle, nämlich geringe Mengen von Harzen, Farbstoffen etc. eine Rolle spielen, weil die Mengen und zum Teil auch die Natur dieser Verunreinigungen bei ein und demselben Öle je nach der Art seiner Gewinnung, Reinigung, der Beschaffenheit des Rohmateriales etc. sehr variieren. Hierher gehören z. B. alle Farbenreaktionen. In vielen Fällen geben aber auch diese Methoden wertvolle Anhaltspunkte.

A. Anwendung der physikalischen Methoden zur Erkennung der einzelnen Öle und Prüfung auf ihre Reinheit.

1. Die Viskositäten der Öle.

Die Viskosität der Fette, deren Bestimmung nach den früher beschriebenen Methoden (s. Viskosität) erfolgt, wird in neuerer Zeit vielfach neben den anderen Methoden benutzt, um einen Aufschluß über die Natur zu erhalten.

Eine Anzahl von Ölen auf ihre Viskosität bei verschiedenen Temperaturen geprüft, ergaben nach Künkler folgende Resultate:

Art des Öles	Spez. Gewicht 17·5° C.	Viskosität (nach Engler, Wasser von 20° C. = 1)			
		20° C.	50° C.	100° C.	150° C.
Rüböl roh	0·920	9·03	4·0	1·78	1·34
Rüböl raff.	0·911	11·88	4·9	2·05	1·40
Olivenöl	0·914	10·3	3·78	1·80	—
Ricinusöl	0·963	—	16·46	3·01	—
Leinöl	0·930	6·36	3·2	1·76	—
Talg	0·951	—	5·19	2·50	1·73
Ochsenklauenöl	0·916	11·63	4·44	1·92	—

Croßley und Le Sueur fanden in Redwoods Viskosimeter für verschiedene Öle folgende Viskositäten:

Name	Sekundenanzahl zum Ausfließen von 50 ccm bei 70° F.	Viskosität, bezogen auf Wasser von 70° F.
Amooraöl	375·8	14·79
Arachisöl	350·1—306·9	13·78—12·10
Argemoneöl, mexikanisches Mohnöl	268·9	10·59
Gartenkressenöl	321·6	12·66
Illipetalg	97·1—96·9	4·24—4·23
Kokosnußöl	63·9—64·5	2·79—2·82
Kokumbutter	101·1	4·41
Leinöl	211·7	8·33
Malabartalg	104·0—101·5	4·75
Mohnöl	254·8—253·9	10·03—10·0
Olivenöl	312·3	12·29

Name	Sekundenanzahl zum Ausfließen von 50 ccm bei 70° F.	Viskosität bezogen auf Wasser von 70° F.
Rettigöl	385·3	15·17
Rüböl	390·6—413·8	15·38—16·29
Saffloröl	256·1—268·8	10·08—10·58
Schwarzsenföl	425·4	16·75
Walnußöl	231·8	9·13
Weißsenföl	402·0	15·82

2. Die spezifischen Gewichte der Öle.

Handelt es sich nur darum, die spezifischen Gewichte zweier Öle, z. B. behufs Identifizierung zu vergleichen, so kann man nach Donny[1]) die eine Probe färben, z. B. mit Alkanna, und einen Tropfen derselben langsam in die andere fallen lassen. Je nachdem der Tropfen in einem anderen Öle schwebt, untersinkt oder an der Oberfläche bleibt, ist sein spez. Gewicht gleich, größer oder kleiner als das des anderen Öles.

Die folgenden Tabellen enthalten Grenz- und Durchschnittswerte der spez. Gewichte der flüssigen Fette bei 15° C., 15·5° C. und 98° bis 100° C.

Pflanzenöle.

Name	Spez. Gewicht bei 15° C.	Spez. Gewicht bei 15·5° C. bezogen auf Wasser von 15·5° C.	Spez. Gewicht bei 98°—100° C. bezogen auf Wasser von 15·5° C.
1. Leinöl	0·9305—0·936	0·933	0·8809
2. Holzöl	0·936—0·943	0·941	—
3. Zedernußöl	0 930	—	—
4. Lallemantiaöl	0·934	—	—
5. Kandelnußöl	0·920—0·926	0·924	—
6. Rotrepsöl	0·9335	—	—
7. Hanföl	0·925—0·931	—	—
8. Nußöl	0·925—0·9265	0·9259	—
9. Saffloröl	—	0·9251—0·9280	—
10. Mohnöl	0·924—0·935	0·926	0·8738

[1]) Dinglers Polytechn. Journ. 174. 78.

Name	Spez. Gewicht bei 15° C.	Spez. Gewicht bei 15·5° C. bezogen auf Wasser von 15·5° C.	Spez. Gewicht bei 98°—100° C. bezogen auf Wasser von 15·5° C.
11. Bilsenkrautsamenöl	0·929	—	—
12. Nigeröl	—	0·9248—0·927	0·8738
13. Sonnenblumenöl	0·924—0·931	—	—
14. Immergrünbaumöl	—	0·9386	—
15. Madiaöl	0·928—0·929	—	—
16. Fichtensamenöl	0·9215—0·9285	—	—
17. Kiefernsamenöl	0·9312	—	—
18. Tannensamenöl	0·9215—0·9312	—	—
19. Indisches Lorbeeröl	0·9260	—	—
20. Nachtviolenöl	0·928—0·934	—	—
21. Leindotteröl	0·924—0·932	—	—
22. Kürbiskernöl	0·920—0·925	—	—
23. Sojabohnenöl	0·9242—0·927	—	—
24. Maisöl	0·9215—0·9262	0·924	0·8711—0·8756
25. Weizenöl	0·9245	—	0·9068
26. Kapoköl	0·920	—	—
27. Lindenholzöl	0·938	—	—
28. Quittensamenöl	0·922	—	—
29. Cottonöl	0·922—0·928	—	0·8672—0·8725
30. Sesamöl	0·921—0·924	—	—
31. Bucheckernöl	9·920—0·9225	—	—
32. Paranußöl	0·917—0·9185	—	—
33. Gartenkressenöl	0·920—0·924	0·9210	—
34. Luffaöl	—	0·9254	—
35. Hederichöl	0·9175	—	—
36. Schwarzsenföl	0·916—0·920	0·9155	—
37. Weißsenföl	0·912—0·9160	0·9142	—
38. Rüböl	0·9112—0·9175	0·9133—0·9168	0·8632—0·8635
39. Rettigöl	0·9175	0·9163	—
40. Jamboöl	0·9150—0·9158	—	—
41. Schwarzkümmelöl	—	0·9248	—
42. Kirschkernöl	0·9184—0·926	—	—
43. Kirschlorbeeröl	0 9230	—	—
44. Pflaumenkernöl	0·9127—0·9195	—	—
45. Aprikosenkernöl	0·915—0·921	0·9195	—
46. Pfirsichkernöl	0·918—0·9215	—	—
47. Mandelöl	0·915—0·920	—	—
48. Eicheckernöl	0·9162	—	—
49. Hartriegelöl	0·921	—	—
50. Arachisöl	0·916—0·922	—	0·864—0·8673

Name	Spez. Gewicht bei 15° C.	Spez. Gewicht bei 15·5° C. bezogen auf Wasser von 15·5° C.	Spez. Gewicht bei 98°–100° bezogen auf Wasser von 15·5° C.
51. Kaliforn. Muskatöl . .	0·9072	—	—
52. Teesamenöl	0·917—0·927	—	—
53. Strophantusöl	0·9249	—	—
54. Pistazienöl	0·9185	—	—
55. Haselnußöl	0·9146—0·920	—	—
56. Telfairiaöl	0·9180	—	—
57. Olivenöl	0·915—0·818	0·914—0·917	0·864
58. Olivenkernöl	0·9184—0·9202	—	—
59. Kaffeebohnenöl . . .	0·9510—0·9525	—	—
60. Ungnadiaöl	0·9120	—	—
61. Behenöl	0·9120	—	—
62. Paradiesnußöl	0·8950	—	—
63. Mutterkornöl	0·9294	—	—
64. Ricinusöl	0·961—0·968	0·960—0·967	0·9096
65. Traubenkernöl . . .	0·925—0·950	—	—
66. Krotonöl	0·942—0·955	—	—
67. Curcasöl	0·916—0·924	0·9204	—
Klauen- und Eieröle.			
1. Ochsenklauenöl . . .	0·915—0·917	0·9163	0·8619
2. Hammelklauenöl . . .	0·9175	—	—
3. Pferdefußöl	0·917—0·927	—	—
4. Eieröl	0·9144	—	0·881
Trane.			
1. Robbentran	0·9155—0·930	0·924—0·929	0·8736
2. Walfischtran	0·915—0·927	0·921—0·926	0·8725
3. Delphintran	0·9180	—	—
4. Meerschweintran . . .	—	0·926	0·8714
5. Menhadentran	—	0·9307—0·9320	0·8712
6. Sardinentran	0·916—0·933	—	—
7. Heringstran	—	0·9202—0·939	—
8. Dorschlebertran . . .	0·921—0·928	0·925—0·926	0·8742
9. Seyfischtran	0·925—0·927	—	—
10. Haifischlebertran . . .	0·9158	—	—
Flüssige Wachse.			
1. Spermacetiöl	—	0·875—0·889	0·833
2. Döglingtran	0·880	0·8799	0·8274
Von festen, tierischen Fetten abgepreßte Öle.			
1. Specköl	0·915	—	—
2. Talgöl	0·916	—	—

Nimmt man die Dichtenbestimmung bei einer anderen als bei der Normaltemperatur vor, so reduziert man nach S. 111 auf dieselbe.

Allen[1]) hat die spezifischen Gewichte einiger Öle bei 98° bis 99° C. bestimmt, mit den spezifischen Gewichten bei 15·5° C. verglichen und daraus die Ausdehnungskoeffizienten der Öle berechnet.

Ranzige Öle haben ein etwas anderes spezifisches Gewicht als frische. So gibt Allen an, daß je 5 % freier Fettsäuren das spezifische Gewicht des Olivenöles um 0·0007 erniedrigen, und aus den Untersuchungen einer größeren Anzahl von Olivenöl von Thomson und Ballantyne[2]) geht gleichfalls hervor, daß Ölen mit höherem Säuregehalt ein geringeres, spezifisches Gewicht zukommt. Deshalb schlägt Archbutt vor, zur Untersuchung der Öle die spezifischen Gewichte der aus ihnen gewonnenen Fettsäuren zu bestimmen, da man dann weit konstantere Zahlen erhält. Die Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil fest, deshalb wird die Bestimmung bei 100° C. vorgenommen.

Die folgende Tabelle enthält einige Ergebnisse von Bestimmungen der spezifischen Gewichte von Fettsäuren bei 100° C.

Fettsäuren aus:	Spez. Gewicht bei 100° C., bezogen auf Wasser von 100° C.
Olivenöl	0·8758 und 0·8739
Rapsöl	0·8758
Baumwollsamenöl . .	0·8816
Nigeröl	0·8886
Leinöl	0·8925
Tran	0·8922

Die Änderung des spezifischen Gewichtes hängt jedoch nicht allein von dem zunehmenden Säuregehalt, sondern in vielleicht noch höherem Grade von der Oxydation der Glyceride der ungesättigten Fettsäuren zu Glyceriden von Oxyfettsäuren ab. Allen fand z. B., daß ein Meerschweintran von 0·920 spez. Gew. nach 3 Jahren 0·926 spez. Gew. hatte, ohne daß sich der Säuregehalt erhöht hätte.

Thomson und Ballantyne[3]) fanden für einige Öle, welche in offenen Gefäßen unter nachmaligem Schütteln der Einwirkung von Luft und Licht ausgesetzt waren, nach 6 Monaten die folgenden Erhöhungen der spezifischen Gewichte:

---

[1]) Commercial organic Analysis by Alfred H. Allen, London 1886.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1890. 589.
[3]) ibid. 1891. 30.

	Ursprüngliches, spez. Gew. bei 15·5° C., bezogen auf Wasser von 15·5° C.	Spez. Gewicht nach 6 Monaten bei 15·5° C., bezogen auf Wasser von 15·5° C.
Olivenöl	0·9168	0·9246
Ricinusöl	0·9679	0·9683
Kolzaöl	0·9168	0·9207
Baumwollsamenöl	0·9225	0·9320
Arachisöl	0·9209	0·9267
Leinöl	0·9325	0·9385

3. Die Erstarrungspunkte der Öle und die Schmelz- und Erstarrungspunkte der daraus dargestellten Fettsäuren.

Ebenso wie bei den festen Fetten sind auch bei den Ölen die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren sicherer zu ermitteln, als die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Neutralfette, welch letztere sehr von der Temperatur, bei welcher das Fett aufbewahrt wurde, und von einer etwaigen, bedeutenden Temperaturänderung vor Vornahme der Bestimmung (z. B. Erhitzen) abhängig sind.

Die folgende Tabelle enthält Grenz- und Durchschnittswerte der Erstarrungspunkte der flüssigen Fette und der Schmelz- und Erstarrungspunkte ihrer Fettsäuren.

Name	Erstarrungspunkt des Fettes	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Erstarrungspunkt der Fettsäuren
	° C.	° C.	° C.
1. Leinöl	— 16 bis — 27	18—24	15—20
2. Holzöl	unter — 17	35—45	31·2—37·2
3. Lallemantiaöl	— 35	22·2	11·0
4. Kandelnußöl	—	20—21	13
5. Rotrepsöl	— 22 bis — 23	20—22	14—16
6. Hanföl	— 27	17—19	14—16
7. Nußöl	— 27·5	16—20	16
8. Mohnöl	— 17 bis — 19	20—21	15·4—16·5
9. Nigeröl	— 9	—	—
10. Sonnenblumenöl . . .	— 16 bis — 18·5	22—24	17—18
11. Celosiaöl	— 10	27—29	19—21
12. Madiaöl	— 10 bis — 20	23—26	20—22
13. Fichtensamenöl . . .	— 27	—	—
14. Kiefernsamenöl . . .	— 27	—	—
15. Tannensamenöl . . .	— 18 bis — 27	16—19	10—15
16. Indisches Lorbeeröl .	unter — 15	24—26	18—19
17. Isanoöl	unter — 15	—	—

Name	Erstarrungspunkt des Fettes	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Erstarrungspunkt der Fettsäuren
	° C.	° C.	° C.
18. Leindotteröl	— 17 bis — 19	18—20	13—14
19. Kürbiskernöl	— 15 bis — 16	28	24·5
20. Sojabohnenöl	8—15	27—29	23—25
21. Maisöl	— 10 bis — 15	16—23	13—16
22. Weizenöl	0—15	39·5	29·7
23. Kapoköl	—	29	23—24
24. Lindenholzöl	— 10	—	5·5
25. Baumwollsamenöl . .	0 bis — 1	34—43	32—40
26. Sesamöl	— 4 bis — 6	23—32	18·5—28·5
27. Bucheckernöl	— 17 bis — 17·5	23—24	17
28. Paranußöl	0—4	28—30	—
29. Gartenkressenöl . . .	— 15	16—18	—
30. Hederichöl	— 8	—	—
31. Schwarzsenföl	— 17·5	16—17	15·5
32. Weißsenföl	— 8 bis — 16·2	15—16	—
33. Rüböl	0 bis — 10	17—22	12·2—18·5
34. Rettigöl	— 10 bis — 17·5	20	13—15
35. Jamboöl	— 10 bis — 12	19—21	11—16
36. Kirschkernöl	— 19 bis — 20	16—21	15—17
37. Kirschlorbeeröl . . .	— 19 bis — 20	20—22	15—17
38. Pflaumenkernöl . . .	— 5 bis — 8·7	20—22	13—15
39. Aprikosenkernöl . . .	— 14 bis — 20	2—5	0
40. Pfirsichkernöl	unter — 20	5—18	—
41. Mandelöl	— 10 bis — 21·5	13—14	5
42. Eichelöl	— 10	25	—
43. Hartriegelöl	— 15	34—37	29—31
44. Arachisöl	— 3 bis — 7	28—35·5	24—30
45. Kaliforn. Muskatöl . .	—	19	—
46. Teesamenöl	— 5 bis — 12	—	—
47. Strophantusöl	— 6	30·2	—
48. Pistazienöl	— 8 bis — 10	17—20	13—14
49. Haselnußöl	— 17 bis — 20	17—24	9
50. Telfairiaöl	7	44	41
51. Olivenöl	trübt sich bei + 2 und setzt bei — 6 circa $^{1}/_{3}$ Stearin ab	23—28·5	21—24·6
52. Kaffeebohnenöl . . .	3—6	37—41	34—36
53. Ungnadiaöl	— 12	19	10
54. Behenöl	5—0	—	—
55. Paradiesnußöl	4	37·6	23·6
56. Mutterkornöl	—	39·5—42	—
57. Ricinusöl	— 10 bis — 18	13	3

Name	Erstarrungspunkt des Fettes	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Erstarrungspunkt der Fettsäuren
	° C.	° C.	° C.
58. Traubenkernöl	— 10 bis — 17	23—25	18—20
59. Krotonöl	— 16	—	18·6—19
60. Curcasöl	— 8	26—30·5	25·7—27·5
Tieröle.			
1. Ochsenklauenöl . . .	0—1·5	28·5—30	26·1
2. Hammelklauenöl . . .	0—1·5	—	—
Trane.			
1. Walfischtran	—	17—27	—
2. Meerschweintran . . .	— 16	—	—
3. Menhadentran	— 4	—	—
4. Sardinentran	—	30—31	—
5. Dorschlebertran . . .	0—10	21—25	—
Flüssige Wachse.			
1. Spermacetiöl	—	13·3	—

Mit der Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte der freien Fettsäuren haben sich besonders Bach,[1]) Bensemann,[2]) Herz,[3]) Allen und Dieterich,[4]) und Thörner[5]) beschäftigt.

Bach füllt die Fettsäuren in ein enges, dünnwandiges Probierröhrchen, läßt sie erstarren und erwärmt das Röhrchen in einem mit Wasser gefüllten Becherglas mit einem kleinen Flämmchen. Man rührt die Fettmasse mit einem Thermometer gelinde um und notiert den Punkt, bei dem die ganze Masse vollkommen klar wird, als Schmelzpunkt, und denjenigen, bei welchem sich um das Quecksilbergefäß Wolken zu bilden anfangen, als Erstarrungspunkt.

Bensemann verwendet zur Schmelzpunktbestimmung sein auf S. 121 beschriebenes Verfahren.

[1]) Chem.-Ztg. 7. 356.
[2]) Repert. f. analyt. Chem. 3. 165.
[3]) ibid. 1886. 605.
[4]) Helfenberger Annalen.
[5]) Chem.-Ztg. 1894. 1154.

Einige Schmelzpunkte von erstarrten Ölen wurden von Gläßner[1]) wie folgt gefunden:

Hanföl	bei — 20° C.	Kolzaöl	— 4 ° C.
Ricinusöl . . .	— 18 „	Sesamöl . . .	— 5 „
Leinöl	— 16 bis — 20 „	Olivenöl . . .	+ 2·5 „
Sonnenblumenöl	— 16 „	Schmalzöl . . .	+ 6 bis + 8 „
Rapsöl	— 6 „	Mandelöl . . .	— 20 „ — 25 „

Weitere Angaben über die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren s. Abschnitt XII.

Der Schmelzpunkt der Säuren aus Cottonöl liegt bemerkenswert hoch.

Auf den Erstarrungspunkt der Öle und den Schmelz- und Erstarrungspunkt der daraus dargestellten Fettsäuren hat auch die Gewinnungsweise der Öle oft einen sehr bedeutenden Einfluß. Bei kalt gepreßten Ölen liegen diese physikalischen Konstanten beispielsweise gewöhnlich niedriger als bei warm gepreßten. Außerdem hat auch noch das Alter des Öles insofern einen Einfluß auf den Schmelz- und Erstarrungspunkt des Öles, als bei weiter fortgeschrittener Zersetzung desselben, resp. bei einem höheren Gehalte an freien Fettsäuren, dieselben meist höher liegen als bei frischen Ölen.

Nach Dieterich hat im allgemeinen die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte der Öle und deren Fettsäuren insofern keinen größeren Wert, als durch dieselbe in der Mehrzahl der Fälle selbst 25 % fremder Zusätze nur mit geringer Sicherheit zu erkennen sind.

4. Optisches Verhalten.

a) Absorptionsspektren.

Das verschiedene Verhalten der Öle im Spektralapparate ist von Nickels, Mylius und zuletzt von Doumer und Thibaut und von Chautard[2]) zu ihrer Unterscheidung benutzt worden. Die beobachteten Absorptionsspektren sind natürlich nur von der Natur der in den Ölen enthaltenen Farbstoffe abhängig, somit besitzt diese Methode keinen viel größeren Grad von Zuverlässigkeit als die Farbenreaktionen, welche beim Vermischen mit Säuren, Alkalien etc. eintreten.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 249. 201.
[2]) Analyse des Beurres II. 48.

Doumer[1]) teilt die Öle nach ihren Spektren in vier Gruppen:

1. Öle, welche das Spektrum des Chlorophylls geben: Olivenöl, Hanföl, Nußöl.

2. Öle, die keinen Teil des Spektrums absorbieren: Ricinusöl, Mandelöl (aus süßen, sowie aus bitteren Mandeln).

3. Öle, die alle chemisch wirksamen Strahlen absorbieren, Rot, Orange, Gelb und die Hälfte des Grün bleiben unverändert, alles andere wird absorbiert: Rapsöl, Rübsenöl, Leinöl, Senföl.

4. Diese Klasse scheint eine Modifikation der vorigen zu sein. Die Absorption tritt bandenweise im chemisch wirksamen Teil des Spektrums auf: Sesamöl, Erdnußöl, Mohnöl, Cottonöl.

Chautard unterscheidet zwei Klassen von Ölen, aktive und inaktive, je nachdem sie einen gewissen Teil des Spektrums absorbieren, oder nicht.

b) Lichtbrechung.

Leone und Longi[2]) haben zuerst Verfälschungen von Olivenöl mit Sesamöl und Baumwollsamenöl an dem geänderten Lichtbrechungsvermögen erkennen wollen. Strohmer[3]) hat die Brechungsexponenten einer größeren Anzahl von Ölen mit dem Apparat von Abbe bestimmt. Aus denselben geht hervor, daß die nichttrocknenden, von Glyceriden der Oxyfettsäuren freien Öle ein kleineres Brechungsvermögen besitzen als die trocknenden Öle und die aus Glyceriden von Oxyfettsäuren bestehenden Öle. Das Brechungsvermögen ist auch abhängig vom Alter des Öles und von seiner Gewinnung.

Zur Erläuterung der Tabelle sei noch bemerkt, daß die Kolumne *d* die Differenzen zwischen den Brechungsexponenten der Öle und des Wassers gibt, somit von kleinen Justierungsfehlern des Apparates unabhängig macht. Dagegen müssen die Ablesungen bei den Temperaturen vorgenommen werden, für welche die Tabelle entworfen ist, weil die Brechungsexponenten der Öle durch Temperaturschwankungen weit stärker beeinflußt werden, als der des Wassers.

---

[1]) Chem.-Ztg. 9. 534.
[2]) Gazz. chim. 16. 393.
[3]) Zeitschr. f. Zuckerindustrie 1889. 189.

Tabelle der Brechungsexponenten der Öle. Nach Strohmer.

Öl	Bemerkung	Brechungsexponent bei 16° C. n_D16° C.	bei 14° C. n_D14° C.	bei 15° C. Mittel aus a und b n_D15° C.	Differenz zwischen den Brechungsexponenten des Fettes bei 15° C. und des Wassers bei 15° C.
		a	b	c	d
Olivenöl . . .	Jungfernöl aus Triest	1·4700	1·4696	1·4698	0·1368
Olivenöl . . .	Dalmatiner Baumöl	1·4702	1·4704	1·4703	0·1373
Sesamöl. . . .	frisch	1·4748	1·4748	1·4748	0·1418
Sesamöl. . . .	französisches, 9 Jahre alt	1·4755	1·4768	1·4762	0·1432
Cottonöl . . .	amerikanisches, beste Marke	1·4743	1·4761	1·4752	0·1422
Cottonöl . . .	Marke Marginis	1·4729	1·4734	1·4732	0·1402
Cottonöl . . .	Triestiner, 7 Jahre alt	1·4735	1·4751	1·4743	0·1413
Rüböl.	3 Jahre alt	1·4733	1·4731	1·4732	0·1402
Rüböl.	entsäuert	1·4718	1·4721	1·4720	0·1390
Repsöl	raffiniert, 7 Jahre alt	1·4727	1·4725	1·4726	0·1396
Rapsöl	aus Winterraps gepreßt	1·4747	1·4767	1·4757	0·1427
Ricinusöl. . .	kalt gepreßt	1·4786	1·4803	1·4795	0·1465
Ricinusöl. . .	warm gepreßt	1·4809	1·4796	1·4803	0·1473
Leinöl	kalt gepreßt	1·4834	1·4836	1·4835	0·1505
Mohnöl	—	1·4779	1·4787	1·4783	0·1453
Lebertran . .	Möllers Original-Lebertran	1·4841	1·4862	1·4852	0·1522
Lebertran . .	blond	1·4791	1·4809	1·4800	0·1470
Dorschtran . .	—	1·4785	1·4792	1·4789	0·1459
Fischtran. . .	—	—	1·4790	1·4790	0·1460
Wasser	—	1·3330	1·3330	1·3330	—
Petroleum . .	Kaiseröl, spez. G. 0·7898 b. 15°C.	—	—	1·4376	0·1046
Mineralschmieröl .	russisch, spez. G. 0·9058 b. 15°C.	—	—	1·4942	0·1612
Mineralschmieröl .	spez. Gew. 0·9066 bei 15° C.	—	—	1·4943	0·1613

Die folgende Tabelle enthält Grenz- und Durchschnittswerte für die Refraktometeranzeigen und Brechungsindices der flüssigen Fette nach Jean,[1]) Lobry de Bruyn und van Leent,[2]) Thörner,[3]) Mansfeld, Crossley und Le Sueur u. a.

---

[1]) Journ. Pharm. Chim. 20. 337.
[2]) Rev. internat. des fals. 1891. 4. 81; durch Chem.-Ztg. Rep. 1891. 72.
[3]) Chem.-Ztg. 1894. 18. 1154.

Name	Refraktometeranzeige in Zeiß Butterrefraktometer bei 25° C.	40° C.	Ablenkung im Oleorefraktometer (Grade)	Brechungsexponent bei 40° C.	Brechungsexponent bei 60° C.
1. Leinöl	87·5	—	+ 48 bis + 53	—	1·4660
2. Kandelnußöl . . .	76	—	—	—	—
3. Hanföl	—	—	+ 30 bis + 34	—	—
4. Nußöl	—	64·8—68	+ 30 bis + 36	—	—
5. Saffloröl	—	65·2	—	—	—
6. Mohnöl	72—74·5	63·4	+ 30 bis + 37·5	—	1·4568
7. Nigeröl	—	63	+ 26 bis + 30	—	—
8. Sonnenblumenöl .	72·2	64·5	+ 35	1·4687	1·4611
9. Leindotteröl . . .	—	—	+ 32	—	—
10. Kürbiskernöl . . .	70—72·5	—	—	—	—
11. Maisöl	71·5	—	+ 22 bis + 27	—	—
12. Weizenöl	92	—	—	—	—
13. Baumwollsamenöl .	67·6—69·4	—	+ 20	—	1·4570
14. Sesamöl	66·2—69	58·2—59·5	+ 17 bis + 18	—	1·4561
15. Bucheckernöl . .	—	—	+ 16·5 bis + 18	—	—
16. Gartenkressenöl . .	—	60·5	—	1·4622	—
17. Luffaöl	—	62	—	1·4660	—
18. Schwarzsenföl . .	—	59·5	—	1·4655	—
19. Weißsenföl	—	58·5	—	1·4649	—
20. Rüböl	68	58·5—59·2	+ 15 bis + 18·5	—	1·4667
21. Rettigöl	—	57·5	—	1·4642	—
22. Schwarzkümmelöl .	—	58·5	—	1·4649	—
23. Aprikosenkernöl .	65·5—67	56·3—58	—	—	—
24. Pfirsichkernöl . .	66·1—67·2	·58·5	—	—	—
25. Mandelöl	64—64·8	—	+ 6 bis + 7	—	1 4555
26. Arachisöl	65·8—67·5	57·5	—	1·4642	1·4545
27. Telfairiaöl	63—64	—	—	—	—
28. Olivenöl	62—62 8	56·4	0 bis + 2	1·4635	1·4548
29. Kaffeebohnenöl . .	76·5—79·25	—	—	—	—
30. Ricinusöl	—	—	+ 40 bis + 46	—	1·4636-1·4646
31. Ochsenklauenöl . .	—	—	— 3 bis — 4	—	—
32. Hammelklauenöl .	—	—	0	—	—
33. Eieröl	68·5	—	—	—	—
34. Robbentran . . .	—	—	+ 8 bis + 15	—	—
35. Walfischtran . . .	—	—	+ 30·5	—	—
36. Sardinentran . . .	—	—	+ 50 bis + 53	—	—
37. Dorschlebertran . .	75	—	+ 38 bis + 53	—	1·4621
38. Spermacetiöl . . .	—	—	— 12 bis — 17·5	—	—

Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, geben die vegetabilischen Öle und die Trane im Oleorefraktometer Ablenkungen nach rechts und die Tieröle und flüssigen Wachse solche nach links. Den vegetabilischen Ölen zugesetztes Harzöl kann in der Verminderung der Ablenkung erkannt werden.

Beckurts und Seiler[1]) haben eine Anzahl von Ölen in Zeiß' Refraktometer bei verschiedenen Temperaturen auf ihre Ablenkung geprüft und die folgenden Resultate erhalten.

Temperatur in ° C.	Olivenöl		Sesamöl		Baumwollsamenöl		Erdnußöl		Mandelöl		Aprikosenkernöl		Pfirsichkernöl		Sonnenblumensamenöl	
	Ablenkung	Differenz für 1° Skalenteile	Ablenkung	Differenz für 1° Skalenteile	Ablenkung	Differenz für 1° Skalenteile	Ablenkung	Differenz für 1° Skalenteile	Ablenkung	Differenz für 1° Skalenteile	Ablenkung	Differenz für 1° Skalenteile	Ablenkung	Differenz für 1° Skalenteile	Ablenkung	Differenz für 1° Skalenteile
30	59·0	—	65·6	—	65·0	—	63·3	—	62·2	—	62·6	—	63·1	—	69·5	—
29	59·6	0·6	66·3	0·7	65·5	0·5	63·9	0·6	62·7	0·5	63·2	0·4	63·7	0·6	70·0	0·5
28	60·2	0·6	67·0	0·7	66·1	0·6	64·5	0·6	63·2	0·5	63·8	0·6	64·3	0·6	70·5	0·5
27	60·8	0·6	67·7	0·7	66·6	0·5	65·2	0·7	63·8	0·6	64·4	0·6	64·9	0·6	71·1	0·6
26	61·4	0·6	68·3	0.7	67·2	0·6	65·9	0·7	64·3	0·5	65·0	0·6	65·5	0·6	71·6	0·5
25	62·0	0·6	69·0	0·7	67·8	0·6	66·5	0·6	64·8	0·5	65·6	0·6	66·1	0·6	72·2	0·6

Eine Reihe von Bestimmungen der Brechungsindices verschiedener Fettsäuren bei 60° C. von Thörner[2]) ist in der folgenden Tabelle gegeben:

Fett	Brechungsindex der Fettsäuren bei 60° C.
Baumwollsamenöl	1·446
Erdnußöl	1·4461
Lebertran	1·4521
Leinöl	1·4546
Mandelöl	1·4461
Mohnöl	1·4506
Olivenöl	1·4410
Ricinusöl	1·4546
Rüböl (roh)	1·4491
Sesamöl	1·4461
Sonnenblumenöl	1·4531

[1]) Arch. Pharm. 233. 423; nach Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 612.
[2]) Chem.-Ztg. 1894. 18. 1154.

Vergleicht man die Jodzahlen der fetten Öle mit ihrem refraktometrischen Verhalten, so zeigt sich mit wenigen Ausnahmen insofern ein gewisser Parallelismus, als gewöhnlich Ölen mit höherer Jodzahl eine höhere Refraktion zukommt.

Öl	Refraktion bei 25° C.	Jodzahl
Olivenöl	62·2	83
Sesamöl	69	106
Baumwollsamenöl	67·8	108
Erdnußöl	66·5	96
Mandelöl	64·8	98
Aprikosenkernöl	65·6	100·1
Pfirsichkernöl	66·1	99·5
Mohnöl	72·0	138
Sonnenblumenöl	72·2	132

Diese wohl zuerst von Mansfeld[1]) gemachte Beobachtung wurde teilweise bestätigt durch Beckurts und Seiler[2]) und Hefelmann.[3]) Sie wurde jedoch von dem letzteren,[4]) ferner von Späth[5]) eingeschränkt, und auch Weger[6]) ist zur Ansicht gekommen, daß dieser Parallelismus nicht allgemein Giltigkeit besitzt. Nach den Untersuchungen des letztgenannten ist beispielsweise für erhitzte und oxydierte Leinöle und für Firnisse eher das Gegenteil der Fall, d. h. nämlich, daß die Sauerstoffaufnahme und die Jodzahl im umgekehrten Verhältnisse zur Refraktion stehen analog der Späthschen Beobachtung von ranzigen Fetten.

Die beiden folgenden Tabellen von Weger zeigen die Veränderungen der Refraktometeranzeigen von verschiedenen Leinölen nach verschiedener Behandlung.

[1]) Forschungsber. I. 68.
[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 612.
[3]) Pharm. Centralh. 35. 467.
[4]) ibid. 1895. 47.
[5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896. 471.
[6]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1899. Heft 13 u. 14.

Tabelle I. Leinöle.

No.		Refraktion bei 25° C.	Refraktion bei 40° C.	Sauerstoffaufnahme nach dem Tafelverfahren (im Mittel) Proz.
1	Lackleinöl	81·5	72·5	—
2	Malerleinöl A	81·3	72·4	18·0
3	Leinöl aus indischer Saat	80·2	71·4	17·1
4	Malerleinöl N	80·8	—	—
5	Leinöl W, 3 Jahre nicht absolut verschlossen aufbewahrt	82·2	—	15·4
6	Leinöl englischen Ursprungs, 5 Jahre gut verschlossen aufbewahrt . . .	85·1	76·1	19·8

Tabelle II. Behandelte Leinöle.

No.		Refraktion bei 25° C.	Refraktion bei 40° C.	Sauerstoffaufnahme nach dem Tafelverfahren (im Mittel) Proz.
1	„Naturgebleichtes" Leinöl des Handels	81·5	—	—
2	Malerleinöl A (Tab. I, 2), 11 Monate im Becherglas an der Luft gestanden .	83·0	—	—
3	Malerleinöl A, mit Bleicherde bei 80° C. behandelt	81·5	72·5	—
4	Leinöl mit überhitztem Dampf auf 250° C. erhitzt	81·5	72·5	15·3
5	Lackleinöl (Tab. I, 1), einige Minuten auf 150° C. erwärmt	—	72·5	—
6	Malerleinöl A, 6 Stunden auf 150° C. erwärmt	—	73·7	—
7	Malerleinöl N (Tab. I, 4), im Reagensglas bei etwa 280° C. entschleimt .	81·0	—	—
8	Malerleinöl A, im Literkolben bei 280° C. entschleimt	82·1	—	16·5
9	Malerleinöl, im Literkolben bei 315° C. entschleimt	82·5	—	—
10	Malerleinöl, 40 Stunden auf 180° bis 190° C. erhitzt	90·9	—	—
11	Malerleinöl, 5 Minuten auf 360° C. erhitzt	102·3	—	5·4 (?)

Tabelle II. Behandelte Leinöle. (Fortsetzung.)

No.		Refraktion bei 25° C.	Refraktion bei 40° C.	Sauerstoffaufnahme nach dem Tafelverfahren (im Mittel) Proz.
12	Leinöl W (Tab. I, 5), im großen bei 100° bis 140° C. mit Luft geblasen, 3 Jahre nicht absolut verschlossen aufbewahrt	84·2	—	14·5
13	Leinöl, in der Kälte geblasen, 3 Jahre aufbewahrt	83·4	—	—
14	Malerleinöl A, in der Kälte geblasen .	—	73·6	—
15	Malerleinöl A, in der Wärme geblasen .	—	74·2	—
16	Leinöl aus indischer Saat (Tab. I, 3), in der Kälte geblasen	80·2	—	16·7
17	Leinöl aus indischer Saat, 20 Stunden bei 150° C. geblasen	92·6	—	—
18	Leinöl aus indischer Saat, 25 Stunden bei 150° C. geblasen	95·0	—	8·7
19	Standöl des Handels A	99·3	—	11·1
20	Dicköl des Handels P	92·9	—	10·7

c) Wirkung auf polarisiertes Licht.

Zur polarimetrischen Prüfung der Öle kann jeder Polarisationsapparat verwendet werden. Sehr zweckmäßig sind die Halbschattenapparate von Schmidt-Haensch und von Laurent.

Bishop[1]) und Peter[2]) prüften flüssige Öle im Polarimeter von Laurent im 20 cm langen Rohre bei 13°—15° C. Trübe Öle werden vorher filtriert, dunkle mit Tierkohle entfärbt. Bishop hat die folgenden Öle untersucht:

	Saccharimetergrade		Saccharimetergrade
Süßmandelöl	—0·7	Olivenöl	+0·6
Erdnußöl	—0·4	Sesamöl (kalt gepreßt)	+3·1
Rüböl, franz.	—2·1	„ (warm gepreßt)	+7·2
„ japan.	—1·6	„ 1878	+4·6
Leinöl	—0·3	„ 1882	+3·9
Nußöl	—0·3	„ 1882	+9·0
Mohnöl	0·0	„ indisches . .	+7·7

Crossley und Le Sueur[3]) haben in Laurents Halbschatten-

[1]) Journ. Pharm. Chim. 16. 300.
[2]) Chem.-Ztg. Rep. 1887. 267.
[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 992.

apparat im 200 mm-Rohr bei gewöhnlicher Temperatur für eine Anzahl Öle folgende Drehungen erhalten:

	Drehung
Erdnußöl	— 7′ bis + 24′
Weißsenföl	— 9′
Schwarzsenföl	— 17′ bis — 30′
Rüböl	— 5′ „ — 10′
Safloröl	+ 4′ „ + 14′
Nigeröl	0 „ + 18′
Gartenkressenöl	0
Leinöl	+ 6′
Mohnöl	0 bis + 4′

Glyceride von Oxyfettsäuren enthaltenden Ölen scheinen im allgemeinen ein hohes Rechtsdrehungsvermögen zu besitzen. So zeigt Krotonöl eine Rechtsdrehung von + 43 und Ricinusöl eine solche von + 40·7 Saccharimetergraden. Von den übrigen Pflanzenölen zeigt nur Sesamöl eine größere Rechtsdrehung, die meisten derselben sind optisch inaktiv oder nur äußerst schwach rechts- und linksdrehend. Mehr als 100 Proben von Olivenöl zeigten sich beispielsweise als äußerst schwach rechtsdrehend. Außer den wenigen, früher erwähnten, rechtsdrehenden, fetten Ölen besitzen noch die Harzöle ein großes Rechtsdrehungsvermögen, das zu ihrer Entdeckung in den meisten fetten Ölen (z. B. Leinölen) dienen kann.

5. Andere physikalische Eigenschaften der Öle, welche zu ihrer Erkennung benutzt werden.

Es sind noch einige andere physikalische Methoden vorgeschlagen worden, um die flüssigen Fette auf ihre Abstammung oder Reinheit zu prüfen.

Tomlinson, sowie auch Hallwachs[1]) geben z. B. an, daß man für jedes Öl charakteristische, zum Teil mit irisierenden Rändern umgebene Figuren bekomme, wenn man davon einen Tropfen auf Wasser fallen lasse (Kohäsionsfiguren). Nach Girard hat dieses Verfahren nur zur Entdeckung von Ricinusöl und Krotonöl (und nach Ansicht des Verfassers wahrscheinlich auch von anderen, Triglyceride von Oxyfettsäuren enthaltenden Ölen) einigen Wert, indem dieselben die Flüssigkeitsoberfläche stark irisierend machen.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 4. 252.

Auf das verschiedene Leitungsvermögen für Elektrizität hat zuerst Rousseau, dann Palmieri ein Verfahren zur Unterscheidung des Olivenöles von allen anderen Ölen gegründet.

Crismer[1]) hat ferner hervorgehoben, daß die Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur in Alkohol bei der Untersuchung der Öle von großem Werte sei (s. auch S. 145). Eine Zusammenstellung der kritischen Lösungstemperaturen einer Reihe von Ölen gibt die folgende Tabelle:

Arachisöl	123^0 C.
Cottonöl	$115{\cdot}5^0$—116^0 C.
Sesamöl	$120{\cdot}0^0$—121^0 „
Olivenöl	$122{\cdot}5^0$—123^0 „
Süßmandelöl . . .	$119{\cdot}5^0$—120^0 „
Kolzaöl roh . . .	$135{\cdot}5^0$—136^0 „
„ raff. . . .	$132{\cdot}5^0$ „
Hanföl	97^0 „
Mohnöl	113^0—$113{\cdot}2^0$ „
Nußöl	$100{\cdot}5^0$ „
Ricinusöl	0^0 „
Rinderklauenöl . .	95^0 „
Hammelklauenöl. .	102^0 „
Schmalzöl	104^0 „

Zu diesen Bestimmungen wurde Alkohol vom spez. Gew. 0·8195 bei $15{\cdot}5^0$ C. verwendet. Bei Verwendung von Alkohol von 90 Volumprozenten entsprechend dem spez. Gew. 0·8332 erhielt Asbóth[2]) höhere, kritische Lösungstemperaturen.

Die kritische Lösungstemperatur steigt nach Maßgabe der Verdünnung des Alkohols. Nach Crismer ist die kritische Lösungstemperatur von Mischungen von Ölen näherungsweise das arithmetische Mittel der kritischen Lösungstemperaturen der Komponenten.

B. Die verschiedene Löslichkeit der Öle als Mittel zu ihrer Unterscheidung.

Die verschiedene Löslichkeit der Öle in Alkohol und in Eisessig kann in manchen Fällen zu ihrer Unterscheidung dienen.

Ricinus-, Krotonöl und Olivenkernöl sind die einzigen

[1]) Bull. assoc. 1895. 145.
[2]) Chem.-Ztg. 1899. 685.

Öle, welche sich in kaltem Alkohol leicht lösen, alle übrigen sind darin nahezu unlöslich oder schwer löslich.[1])

Öle, welche einen größeren Gehalt an Glyceriden der niederen Fettsäuren enthalten, sind in Alkohol verhältnismäßig leichter löslich (Kokosnußöl, Palmkernöl, Butterfett, Delphintran), ebenso Öle, welche aus den Glyceriden der Linolsäure und Linolensäuren bestehen.

Nach Girard lösen sich z. B. in 1000 g absoluten Alkohols bei 15° C.:

Rapsöl . . .	15 g	Nußöl . . .	44 g
Kolzaöl . . .	20 „	Buchenkernöl .	44 „
Senföl	27 „	Mohnöl . . .	47 „
Haselnußöl . .	33 „	Hanföl . . .	53 „
Olivenöl . . .	36 „	Cottonöl . .	64 „
Mandelöl . . .	39 „	Erdnußöl . .	66 „
Sesamöl . . .	41 „	Leinöl . . .	70 „
Aprikosenkernöl	43 „	Leindotteröl .	78 „

Ricinusöl ist nahezu unlöslich in Petroleum und Petroleumäther.

Valenta[2]) unterscheidet die Fette durch ihre verschiedene Löslichkeit in Eisessig.

Wir führen an dieser Stelle auch das auf die festen Fette Bezügliche an.

Gleiche Volumina Öl und Eisessig von der Dichte 1·0562 werden in einem Proberöhrchen innig miteinander gemengt und, wenn keine Lösung eintritt, erwärmt. Hierbei lösen sich:

1. Vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur (14°—20° C.): Olivenkernöl und Ricinusöl.

2. Vollkommen oder fast vollkommen bei Temperaturen von 23° C. bis zum Siedepunkte des Eisessigs: Palmöl, Lorbeeröl, Muskatbutter, Kokosnußöl, Palmkernöl, Illipeöl, Olivenöl, Kakaobutter, Sesamöl, Kürbiskernöl, Mandelöl, Cottonöl, Rüllöl, Arachisöl, Aprikosenkernöl, Rindertalg, Knochenfett, Lebertran und Preßtalg.

3. Unvollkommen bei der Siedetemperatur des Eisessigs: Rüböl, Rapsöl, Hederichöl (Cruciferenöle).

Behufs Unterscheidung der einzelnen Fette der zweiten Gruppe werden gleiche Volumina Fett und Eisessig in einem Proberöhrchen langsam unter Umschütteln bis zur völligen, klaren Lösung er-

---

[1]) Beim Olivenkernöl ist sicherlich der meist große Gehalt an freien Fettsäuren mit die Ursache der leichten Löslichkeit.

[2]) Dinglers Polyt. Journal 252. 297.

wärmt; dann bringt man ein Thermometer in die Flüssigkeit, läßt abkühlen und notiert den Punkt, bei welchem sich die Lösung zu trüben beginnt.

Dadurch kann man nach Valenta die Fette der zweiten Gruppe noch in zwei Untergruppen scheiden, deren eine Palmöl, Lorbeeröl, Muskatbutter, Kokosnußöl, Palmkernöl und Illipeöl umfaßt, während die andere von den übrigen, angeführten Pflanzenölen, der Kakaobutter und den tierischen Fetten gebildet wird.

Die Temperaturen, bei welchen die Trübung der Eisessiglösung beginnt, sind beträchtlichen Schwankungen unterworfen, die hauptsächlich durch den verschiedenen Gehalt der Fette an freien Fettsäuren bedingt sind. Deshalb findet Hurst[1]) die Methode unzuverlässig. Die in der dritten Kolumne der folgenden Tabelle von Allen ermittelten Zahlen stimmen in der Tat mit denen Valentas schlecht. Trotzdem wird die Methode in Verbindung mit anderen zur Erkennung einzelner Öle wertvolle Dienste leisten können.

Nach den Resultaten, welche Thomson und Ballantyne mit Essigsäure von verschiedener Stärke bei einer Reihe von Ölen erhalten hat, übt der Gehalt an freien Fettsäuren insofern einen bedeutenden Einfluß auf die Löslichkeit des Fettes aus, als diese steigt, wenn der Fettsäuregehalt ein höherer ist, und umgekehrt. Dementsprechend tritt bei höherem Fettsäuregehalt bei niedrigerer Temperatur, und bei niedrigem Fettsäuregehalt bei höherer Temperatur Trübung ein.

Ein Olivenöl mit 23·88 % freier Fettsäuren (auf Ölsäure berechnet) zeigte bei Anwendung von Eisessig (1·0542) erst bei 42° C., und zwei andere mit 5·19 und 3·86 % freier Fettsäuren schon bei 78° C. respektive 85° C. das Eintreten einer Trübung.

Man vermeidet die genannte Fehlerquelle, wenn man nach Bach[2]) nicht die Löslichkeit der Öle, sondern die ihrer Fettsäuren untersucht. Als Lösungsmittel wird zweckmäßig die nach der Vorschrift von David (S. 226) bereitete Alkohol-Essigsäuremischung benutzt. Man versetzt dieselbe mit 1—2 g geschabter Stearinsäure und verwendet die überstehende, klare Lösung. Man gibt zunächst 1 ccm Fettsäure in eine kleine, in $^1/_{10}$ ccm geteilte Röhre, fügt 15 ccm Alkohol-Essigsäure hinzu, schüttelt tüchtig um und läßt bei 15° C. ruhig stehen. Die Säuren aus reinem Olivenöl lösen sich klar auf, die aus Cottonöl bleiben un-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1887. 22.

[2]) Chem.-Ztg. 7. 356.

gelöst, die durch gelindes Erwärmen erhaltene Lösung erstarrt bei 15° C. zu einer weißen Gallerte. Ähnlich verhalten sich Sesamöl und Arachisöl. Die Fettsäuren aus Sonnen-

Tabelle über die Löslichkeit der Fette in Eisessig.

Name des Fettes	Die Lösung in gleichen Teilen Eisessig (spez. Gew. = 1·0562) trübt sich bei: Nach Valenta	Nach Allen
	° C.	° C.
Olivenöl, gelb	111	—
Olivenöl, grün, von der zweiten Pressung	85	—
Mandelöl, aus süßen Mandeln	110	—
Erdnußöl	112	87
Aprikosenkernöl	114	—
Sesamöl	107	87
Baumwollsamenöl	110	90
Nigeröl	—	49
Leinöl	—	57—74
Kürbiskernöl	108	—
Ochsenklauenöl	—	102
Lebertran	101	79
Menhadentran	—	64
Haifischtran	—	105
Meerschweintran	—	40
Walfischtran	—	38—86
Spermacetiöl	—	98—103
Robbentran	—	72
Palmöl	23	83
Lorbeeröl	26—27	40
Muskatbutter	270	39
Kokosnußöl	40	7·5
Palmkernöl	48	32
Bassiafett (Illipeöl)	64·5	—
Kakaobutter	105	Unlöslich
Rindertalg	95	—
Knochenfett	90—95	—
Preßtalg (Schmelzpunkt 55·8° C.)	114	—
Schweinefett	—	96·5
Butterfett	—	61·5
Oleomargarin	—	96·5

blumenöl lösen sich, scheiden aber beim Stehen bei 15° C. einen körnigen Niederschlag aus, bei Rüböl findet gar keine Lösung statt, die ganze Ölschichte schwimmt auf der Ober-

fläche. Ricinusölfettsäuren verhalten sich wie die Olivenölfettsäuren.

Jean[1]) hat die Valentasche Prüfung der Öle auf ihre Löslichkeit in Eisessig folgendermaßen abgeändert:

3 ccm des Öles werden in ein graduiertes Röhrchen von 1 cm Durchmesser gebracht, im Wasserbade auf 50° C. erwärmt, und ein etwaiger Überschuß des Öles entfernt. Hierauf werden 3 ccm Eisessig ($d = 1{\cdot}0565$ bei 15° C.) bei 22° C. abgemessen, zugefügt, einige Minuten im Wasserbade weiter erwärmt, bis der Inhalt des Röhrchens die Temperatur von 50° C. angenommen hat, und dann tüchtig durchgeschüttelt. Man läßt bei 50° C. die beiden Schichten absetzen und liest das Volumen des nicht von dem Öle aufgelösten Eisessigs ab.

Die von verschiedenen Fetten aufgenommenen Eisessigmengen in Volumprozenten sind für

Arachisöl	41·65—43·66	%
Kolzaöl	30·00	"
Mandelöl	33·00	"
Olivenöl	35·00	"
Nußöl	36·60	"
Leindotteröl	36·60	"
Ricinusöl	100·00	"
Maisöl	100·00	"
Bucheckernöl	53·30	"
Mohnöl	63·30, 43·30	"
Rinderklauenöl	43·30	"
Pferdefett	30·00	"
Schweinschmalz	26·66	"
Butterfett	63·33	"
Baumwollsamenstearin .	40·00	"
Margarin	26·66	"
Palmöl	100·00	"
Kokosnußöl	100·00	"

Salzer[2]) hat die Löslichkeit verschiedener Fette in Karbolsäure ermittelt.

---

[1]) Corps gras industriels 1892. 19. 4.
[2]) Arch. d. Pharm. 227. 433.

C. Anwendung chemischer Methoden zur Prüfung der Öle.

Die flüssigen Fette können ihrem chemischen Verhalten nach in vier große Gruppen eingeteilt werden:

1. Flüssige Wachse. Aus Seetieren stammende Öle, welche nur geringe Mengen von Glyceriden enthalten und der Hauptmasse nach aus Estern der einatomigen Fettalkohole bestehen. Sie liefern bei der Verseifung einatomige Alkohole, nehmen wenig Sauerstoff aus der Luft auf, trocknen nicht ein und geben kein Elaïdin.

2. Trane. Flüssige, aus Seetieren stammende Fette, deren Säuren noch nicht völlig bekannt sind. Sie absorbieren viel Sauerstoff, trocknen jedoch nicht zu firnisartigen Massen ein und geben kein oder nur wenig Elaïdin.

3. Trocknende Öle. Sie bestehen ihrer Hauptmasse nach aus Glyceriden der Linolsäure und Linolensäuren. Sie absorbieren viel Sauerstoff, trocknen in dünnen Schichten an der Luft zu firnisartigen Massen ein und geben kein Elaïdin.

4. Nicht trocknende Öle. Sie enthalten viel Oleïn, trocknen an der Luft nicht ein, absorbieren nur wenig Sauerstoff und geben Elaïdin.

Bemerkt sei hier, daß die Grenze zwischen den nicht trocknenden Ölen und den trocknenden Ölen keine scharfe ist, und daß insbesondere bei höherer Temperatur auch die sogenannten „nicht trocknenden Öle“ unter Umständen trocknen.

1. Flüssige Wachse.

Die flüssigen Wachse werden von allen anderen Ölen leicht dadurch unterschieden, daß sie bei der Verseifung Wachsalkohole liefern. Sie enthalten nur ca. 60—65 % Fettsäuren, während die anderen Öle 95 % geben. Ihre Verseifungszahlen sind infolgedessen sehr niedrig. Der sogenannte, „unverseifbare Teil“ ist fest und besteht aus einatomigen Wachsalkoholen. Ihr nach S. 241 zu ermittelnder Glyceringehalt ist sehr gering. Das spezifische Gewicht ist auffallend niedrig (vergl. z. B. Spermacetiöl).

2. Trane.

Die Trane können oft an den intensiven Färbungen, welche sie mit Natronlauge, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure geben, und an ihrem Geruche erkannt werden.

Am charakteristischsten ist die Reaktion mit Phosphorsäure, welche in der Weise ausgeführt wird, daß man fünf Volumteile Öl mit einem Volumteil sirupöser Phosphorsäure erwärmt. Dabei geben sämtliche Trane, ob sie nun rein oder mit anderen Ölen vermischt sind, intensive, rote, braunrote oder braunschwarze Färbungen.

Nach Holde geben jedoch auch Harzöle ähnliche Färbungen, und nach Ulzer können solche auch bei altem Leinöl, Holzöl und bei Firnissen beobachtet werden.

Die meisten Trane werden durch einen Chlorstrom geschwärzt, doch geben nicht alle Trane diese Reaktion (z. B. Robbentran). Die meisten Pflanzenöle werden durch Chlor leicht entfärbt (Fauré).

Die eigentlichen Trane, mit Ausschluß der flüssigen Wachse, haben meist Jodzahlen über 120, welche durch die Gegenwart von großen Mengen ungesättigter Fettsäuren erklärt werden. Fahrion[1]) hat im Sardinertran die Gegenwart von Jecorinsäure ($C_{18}H_{30}O_2$) und Asellinsäure ($C_{17}H_{32}O_2$) nachgewiesen, und Bull[2]) fand in Tranen sogar ungesättigte Fettsäuren der Reihen $C_nH_{2n-8}O_2$ und $C_nH_{2n-10}O_2$.

Der hohe Gehalt der Trane an ungesättigten Fettsäuren gibt sich auch durch die Proben von Livache (S. 523), Weger (S. 527), Wiederhold (S. 526) und Maumené (S. 546) zu erkennen.

Manche Trane besitzen ferner noch einen verhältnismäßig hohen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, und die meisten enthalten auch nicht unbedeutende Mengen an Oxyfettsäuren.

3. Trocknende und nicht trocknende Öle.

Die Unterscheidung der trocknenden und nichttrocknenden Öle kann nicht leicht in der Weise vorgenommen werden, daß man die Öle in dünnen Schichten ausbreitet und ihr Verhalten beobachtet, da die vollständige Trocknung erst nach einigen Monaten erfolgt. Casselmann hat zwar diese Zeit dadurch abgekürzt, daß er 3—4 g der Öle während der Versuchsdauer täglich durch drei Stunden auf 150° C. erhitzte, und dabei gefunden, daß Leinöl nach 36—48 Stunden, Mohnöl nach 4 bis 5 Tagen, Hanföl nach etwas längerer Zeit eintrocknet, während Sonnenblumenöl erst nach drei Monaten eine gallertig-

---

[1]) Chem.-Ztg. 1893. 521.
[2]) Chem.-Ztg. 1896. 996.

klebrige Masse gibt; doch erhält man auch auf diese Weise keine so verläßlichen Resultate, wie bei Befolgung einer der unten beschriebenen Methoden.

Es sei noch bemerkt, daß die Grenze zwischen den trocknenden und nichttrocknenden Ölen keine scharfe ist, und daß die „schwach trocknenden" Öle einen Übergang von den einen zu den andern bilden.

Nach Livache[1]) werden auch die sogenannten, nicht trocknenden Öle trocknend, wenn man sie entweder längere Zeit an der Luft oder mit Bleioxyd erhitzt, oder wenn man sie bei einer Temperatur von 120°—160° C. der Luft aussetzt.

a) Elaïdinprobe.

Das flüssige Oleïn verwandelt sich bei Gegenwart von salpetriger Säure in festes Elaïdin, während die Glyceride der Linolsäure etc. flüssig bleiben. Die trocknenden Öle bleiben somit mehr oder weniger flüssig, die nicht trocknenden liefern harte Massen.

Es sind seit Poutet, welcher diese Probe zuerst und zwar zur Prüfung des Olivenöles anwandte, zahlreiche Vorschriften zur Ausführung der Elaïdinreaktion gegeben worden, von welchen hier einige angeführt sein sollen.

Das jetzt noch sehr allgemein geübte Poutetsche Verfahren ist das folgende:

10 g Öl, 5 g Salpetersäure von 40°—42° Bé und 1 g Quecksilber werden in ein Reagensrohr gebracht, und das Quecksilber durch 3 Minuten andauerndes, starkes Schütteln gelöst, dann wird stehen gelassen und nach 20 Minuten wieder 1 Minute lang geschüttelt. Von diesem Zeitpunkte an zeigen die Öle nach den im Pariser städtischen Laboratorium ausgeführten Versuchen folgendes Verhalten:

Olivenöl	war	nach	1	Stunde	—	Minuten	fest.
Erdnußöl	„	„	1	„	20	„	„
Sesamöl	„	„	3	Stunden	5	„	„
Kolzaöl	„	„	3	„	5	„	„

Saponifikat-Oleïn war nach 3 Stunden teigig.
Hammelfußöl war nach 2 Stunden fest.
Leinöl bildete einen roten, teigigen Schaum.
Lebertran wurde teigig, rot und schäumend.

[1]) Compt. rend. 120. 842—845.

Walfischtran ebenso.
Hanföl blieb unverändert.

Wellemann[1]) hat gefunden, daß die Elaïdinreaktion von der Temperatur stark abhängig ist. Das Verhalten eines Arachisöles und eines Olivenöles bei der vergleichend ausgeführten Elaïdinprobe bei zwei verschiedenen Temperaturen war das folgende:

Arachisöl	benötigte	bei	14° C.	13	Min. Zeit b. z. Erstarren
„	„	„	18°—19° C.	152	„ „ „ „ „
Olivenöl	„	„	14° C.	15	„ „ „ „ „
„	„	„	18°—19° C.	67	„ „ „ „ „

Nach Archbutt soll die Temperatur während der Ausführung der Elaïdinprobe nicht tiefer wie 25° C. sein und während des ganzen Versuches konstant erhalten werden. Archbutt bringt 18 g Quecksilber in einen 50 ccm fassenden Stöpselzylinder, läßt 15·6 ccm Salpetersäure (vom spez. Gew. 1·42) zufließen und schüttelt, so lange die Säure grün gefärbt erscheint, 8 g derselben mit 96 g des zu prüfenden Öles in einem Pulverglas tüchtig durch und stellt dann in Wasser von 25° C. ein. Durch 2 Stunden hindurch wird alle 10 Minuten durchgeschüttelt und die Zeit beobachtet, welche zum Erstarren der Elaïdinmasse nötig ist.

Olivenöl, Erdnußöl, Mandelöl und Schmalzöl geben die härtesten Elaïdinproben, dann kommen beiläufig der Reihe nach Hammelklauenöl, Ochsenklauenöl, Senföl, Rüböl, Sesamöl, Cottonöl, Sonnenblumenöl, Nigeröl, die Trane und zuletzt die trocknenden Öle, welche flüssige Elaïdinprodukte liefern.

Archbutt verwendete auch versuchsweise statt der salpetrigen Säure eine durch Einleiten von schwefliger Säure in abgekühlte Salpetersäure (spez. Gew. 1·420) erhaltene Flüssigkeit, mit welcher auch Rüböl und Baumwollensamenöl feste Massen liefern, welche rot sind. Das Elaïdin aus Olivenöl ist in diesem Falle schön grün.

Statt des Quecksilbers kann auch Kupfer verwendet werden. 10 ccm Öl werden z. B. mit 10 ccm 25 %iger Salpetersäure und 1 g Kupferdraht in ein Reagensrohr gebracht, welches in einem Becherglase mit kaltem Wasser gekühlt wird, und stehen gelassen.

Donath schüttelt in einer Eprouvette 1 T. gewöhnlicher, konzentrierter Schwefelsäure und 3—5 T. des Öles, setzt eine kon-

[1]) Landw. Vers. 38. 447.

zentrierte Lösung von salpetrigsaurem Kali tropfenweise unter weiterem Schütteln hinzu und stellt die Probe, um Erwärmung zu verhindern, in kaltes Wasser ein.

Lidoff[1]) versetzt die Lösung oder Emulsion des zu prüfenden Öles in Eisessig nach und nach mit Natriumnitritpulver.

Die Veränderung, welche mit den Ölen bei Ausführung der Elaïdinprobe vor sich geht, zeigt der Vergleich eines Ricinusöles und der Elaïdinprobe desselben nach Lidoff:

	Ricinusöl	Ricinusöl nach der Behandlung mit salpetriger Säure
Spez. Gew.	0·965 bei 16° C.	0·995 bei 18° C.
Verseifungszahl . . .	181	242
Hehnersche Zahl . .	95·1	86·2
Jodzahl	84	30·1
Stickstoff (Prozente) .	—	1·65
Erstarrungspunkt . .	3° C.	25° C.

Ulzer und Defris haben bei Elaïdinproben von Olivenöl, Arachisöl, Baumwollsamenöl und Ricinusöl übereinstimmend mit Lidoff erhöhte Verseifungszahlen und erniedrigte Jodzahlen konstatiert. Die Säurezahlen wurden durch den Elaïdinprozeß kaum alteriert, und der Stickstoffgehalt betrug bei einer Elaïdinprobe von Olivenöl 0·63 % und bei einer solchen von Ricinusöl 0·62 %.

Nach der Behandlung mit salpetriger Säure zeigen die Fettsäuren ferner auffallende Neigung zum Kristallisieren, ein Umstand, welcher in dem Übergange der Fettsäuren der Ölsäurereihe in die Fettsäuren der Elaïdinsäurereihe seinen Erklärungsgrund findet.

Bei Prüfung von Ölen auf ihre Reinheit ist es zweckmäßig, die Elaïdinprobe immer parallel mit einer garantiert reinen Probe des betreffenden Öles unter genau den gleichen Versuchsbedingungen auszuführen.

Zur vergleichsweisen Bestimmung der Festigkeit der Elaïdinmassen hat Legler einen Apparat konstruiert (s. S. 91).

b) Verhalten gegen Chlorschwefel.

Nach E. Bruce Warren sollen trocknende Öle mit Chlorschwefel S_2Cl_2 in Schwefelkohlenstoff unlösliche Massen geben, während nicht trocknende löslich bleiben. Warren[2]) bestimmt

---

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 1893. 7.

[2]) Chem. News 1888. 57. 113.

mit Hilfe dieser Reaktion den Gehalt an trocknenden Ölen in Ölgemischen und verfährt wie folgt:

Der Chlorschwefel wird durch Destillation des käuflichen, gelben Chlorschwefels bereitet, wobei der über 137° C. siedende Anteil benutzt wird. Die niedriger siedenden Anteile, ebenso wie dunkler, käuflicher Chlorschwefel werden erst einige Zeit bei mäßiger Wärme mit überschüssigem Schwefel digeriert und dann destilliert. Die Flaschen, in welchen man den Chlorschwefel aufbewahrt, werden mit in Paraffin getränkten Korkstopfen verschlossen. Zum Gebrauch mischt man gleiche Volumteile Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff und hebt das nötige Volumen mit einer genauen Pipette heraus.

5 g des Öles werden in einem außen und innen glasierten, unbedeckten Porzellantiegel von 120 ccm Inhalt mit 2 ccm Schwefelkohlenstoff und 2 ccm der Chlorschwefellösung gemischt, auf ein heißes Wasserbad gestellt und bis zum Beginn der Reaktion durchgerührt. Wenn die Mischung fest geworden ist, trocknet man im Trockenkasten bis zur Gewichtskonstanz. Die Masse muß mit dem Glasstab zerteilt werden, um eingeschlossenen Dämpfen das Entweichen zu ermöglichen. Man beobachtet die Farbe und Konsistenz der Mischung vor und nach dem Trocknen. Die getrocknete Probe wird möglichst fein zerteilt und in einem Filterrohr mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Das Filtrat wird in einem tarierten Kolben aufgefangen, der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die Menge des unlöslichen Anteils wird aus der Gewichtsdifferenz gefunden.

Warren fand z. B., daß 5 g Mohnöl 6·46 g festes, unlösliches und 1·96 g flüssiges, 5 g Leinöl, 6·36 g festes und 0·78 g flüssiges Produkt liefern.

Nachdem Henriques,[1]) übereinstimmend mit früheren Versuchen von Rochleder,[2]) den Beweis erbracht hatte, daß die Aufnahmsfähigkeit der trocknenden und nicht trocknenden Öle für Chlorschwefel in keinem Verhältnis zum Gehalte der Öle an ungesättigten Fettsäuren steht, und daß im Gegensatze zu Warren nicht allein trocknende, sondern auch nicht trocknende Öle mit Chlorschwefel unlösliche Massen geben (siehe Faktis), sei noch erwähnt, daß nach den Erfahrungen des Verfassers die Einwirkung von Chlorschwefel auf fette Öle insofern nicht genau so erfolgt, wie auf freie ungesättigte Fettsäuren, als oft im ersteren Falle diese

[1]) Chem.-Ztg. 1893. 636.
[2]) Dinglers Polyt. Journal 111. 159.

Einwirkung zur Bildung fester Produkte führt, während im letzteren äußerst dickflüssige, zähe Massen erhalten werden. — So erhielt der Verfasser beispielsweise durch Einwirkung von einem Gewichtsteile Chlorschwefel auf zwei Gewichtsteile reiner Ölsäure in Benzollösung, welche Einwirkung, ebenso wie diejenige auf die fetten Öle, unter ziemlich bedeutender Erwärmung vor sich geht, nach dem Abdestillieren des Benzols ein dickes, braunes, zähflüssiges Öl, welches erst bei sehr langem Stehen nur äußerst spärlich Kristalle abschied. Ähnlich verhielt sich auch die Elaïdinsäure. Die Jodzahl der Produkte der Einwirkung von Chlorschwefel auf fette Öle ist nach Henriques bedeutend herabgedrückt, und die Reaktionsprodukte sind, wie dies erst von Ulzer und Horn[1]) gezeigt wurde, völlig verseifbar mit alkoholischer Kalilauge, und als wirkliche Glyceride aufzufassen. Sie enthalten näherungsweise gleichviel Schwefel und Chlor, und nach dem Verseifen und Abscheiden der Fettsäuren mit einer verdünnten Säure findet sich die Hauptmasse des Schwefels noch in den ein dickes, braunes Öl darstellenden Fettsäuren, während das Chlor in Form von Chlorwasserstoff abgespalten wurde, und in der sauren, wäßrigen Lösung nachgewiesen werden kann.

Nach Henriques geben:

	noch kein festes Reaktionsprodukt mit	ein festes Produkt mit
100 T. Leinöl	25 T. Chlorschwefel	30 T. Chlorschwefel
100 „ Mohnöl	30 „ „	35 „ „
100 „ Rüböl	20 „ „	25 „ „
100 „ Baumwollsamenöl . .	40 „ „	45 „ „
100 „ Olivenöl	20 „ „	25 „ „
100 „ Ricinusöl	18 „ „	20 „ „

Oxydierte, fette Öle liefern, wie Henriques gezeigt hat, schon mit bedeutend geringeren Mengen von Chlorschwefel feste Produkte, und die gleiche Beobachtung wurde von Altschul[2]) bei geschwefelten, fetten Ölen gemacht. Geschwefeltes Leinöl benötigt nach den Angaben des letzteren nur 10—12 $^0/_0$ Chlorschwefel zur Bildung eines festen, leicht zerreiblichen Reaktionsproduktes.

Die festen Produkte der Einwirkung von Chlorschwefel auf fette Öle sind in Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig löslich.

Über die Art der Anlagerung des Chlorschwefels siehe Kapitel „Faktis“.

---

[1]) Ulzer u. Horn, Mitt. d. k. k. Techn. Gew.-Mus. 1890.
[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 535.

c) Aufnahmsvermögen für Sauerstoff.

Von Dr. M. Weger.

Alle fetten Öle nehmen freiwillig Sauerstoff aus der Luft auf. Die Größe resp. Schnelligkeit der Sauerstoffaufnahme ist abhängig von der chemischen Natur des Öles; sie ist proportional der Oberfläche, der Intensität der Beleuchtung und der Höhe der Temperatur. Es ist zu beachten, daß Sauerstoffaufnahme nicht identisch mit Gewichtszunahme ist, vielmehr erstere immer größer als letztere ist.

Die Sauerstoffaufnahme kann beschleunigt werden durch die Anwesenheit gewisser Sauerstoffüberträger, d. s. besonders Mangan- und Bleiverbindungen (Sikkative). Mikroorganismen kommen nicht in Betracht.

Je mehr ein fettes Öl an Glyceriden der ungesättigten Fettsäuren enthält, resp. je stärker ungesättigt diese Fettsäuren sind, desto intensiver ist die Sauerstoffaufnahme. Sie ist am lebhaftesten bei dem hauptsächlich die dreifach ungesättigte Linolensäure enthaltenden Leinöl, schwächer bei dem überwiegend aus den Glyceriden der zweifach ungesättigten Linolsäure bestehenden Mohnöl, Nußöl, Hanföl, Cottonöl, noch schwächer bei Olivenöl, Rüböl etc.

Die Sauerstoffaufnahme ist ein ziemlich komplizierter Vorgang, der noch nicht in allen Einzelheiten genau durchforscht ist. In der Hauptsache findet eine Addition von Sauerstoff an der doppelten Bindung statt, es bilden sich Oxyfettsäuren, daneben greift eine tiefere Zersetzung Platz unter Abgabe flüchtiger Stoffe, als Wasser, Kohlensäure, niedrige Fettsäuren und aldehydartige Körper (vergl. das Kapitel über Ranzidität). Wie Bauer und Hazura[1]) aus den Analysen Mulders[2]) deduzierten und Weger[3]) durch Vergleich der Gewichtszunahme, resp. Sauerstoffaufnahme mit der Jodzahl fand, ist die Sauerstoffaufnahme bedeutend größer, und zwar beispielsweise beim Leinöl ungefähr doppelt so groß, als man nach der Anzahl der Doppelbindungen erwarten sollte. Es ist daher die Bildung superoxydartiger Körper nach der Autoxydationstheorie Englers[4]) wahrscheinlich. Wenn man berücksichtigt, daß auch die flüchtigen Produkte stark sauerstoffhaltig sind, so ergibt sich aus deren Menge und der direkt gemessenen Gewichtszunahme, daß die gesamte in Reaktion tretende Sauerstoffmenge über doppelt so groß ist, als der Jodzahl entsprechen würde, und sogar über doppelt so groß, als die Gewichtszunahme ist.

---

1) Bauer u. Hazura, Zeitschr. f. ang. Chem. 1888. 455.
2) Mulder, Die Chemie der austrocknenden Öle 1867.
3) M. Weger, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 250.
4) C. Engler, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1900. 1101.

Durch die Sauerstoffaufnahme erhöhen sich das spezifische Gewicht, die Zähflüssigkeit und die Refraktion der Öle,[1]) die Säurezahl wird etwas größer, die Jodzahl kleiner,[2]) die Acetylzahl erhöht sich, und die petroläther-unlöslichen, oxydierten Fettsäuren nehmen zu,[3]) ebenso die flüchtigen Fettsäuren.[4])

Durch Sauerstoffaufnahme werden die fetten Öle schließlich fest, sie gehen in eine elastische, durchsichtige Masse über. Die sogenannten, trocknenden Öle, Leinöl, Mohnöl etc., tun dies schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders schnell, wenn ein Sauerstoffüberträger vorhanden ist, und sie zu einer dünnen Schichte ausgebreitet sind. Die gewöhnlich als nicht trocknend bezeichneten Öle, Rüböl, Olivenöl etc., werden bei gewöhnlicher Temperatur in absehbarer Zeit nicht fest, wohl aber, wenn sie mit einem Sauerstoffüberträger in dünner Schichte auf höhere Temperatur gebracht werden. Livache[5]) fand, daß Olivenöl, welches mit Bleiglätte und Manganborat versetzt war, bei 160° C. in ganz dünner Schichte in 7 Stunden trocknete, in 2 mm starker Schichte in 30 Stunden. Erhöhung der Temperatur beschleunigt das Trocknen in allen Fällen; es trocknet z. B. Leinöl in dünner Schichte

bei	15° C.	in	3—4 Tagen
„	50°	„	12 Stunden
„	95°	„	1 Stunde
„	130°	„	1/2 „

Die Versuche, die Sauerstoffaufnahme, resp. die Gewichtszunahme der Öle zu messen, sind schon sehr alt.

De Saussure[6]) brachte trocknende und nichttrocknende Öle in mit Luft gefüllte Röhren unter Quecksilberverschluß und beobachtete die Verringerung des Volumens. Nußöl hatte in einem Jahr sein 145faches Volumen Sauerstoff aufgenommen und 22 Volumina Kohlensäure gebildet.

A. Vogel[7]) tränkte Baumwolle mit Olivenöl und bekam in drei Monaten 4·7 % Gewichtszunahme.

---

[1]) E. Späth, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896. 35. 471. — M. Weger, Zeitschr. f. ang. Chem. 1899. 297.

[2]) v. Hübl, Dinglers Polyt. Journ. 253. 281. — Ballantyne, Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 32. — Fahrion, Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 782.

[3]) Fahrion, Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 782.

[4]) E. Späth, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896. 35. 471.

[5]) Livache, Compt. rend. 1895. 120. 842.

[6]) De Saussure, Ann. d. Chem. 1832.

[7]) A. Vogel, Polyt. Centralblatt 1860.

Cloez[1]) setzte die verschiedensten Öle in Mengen von 10 g in eisernen Schalen bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur der Luft aus und erhielt in 3 Monaten Gewichtszunahmen von 2·5 bis 8·5 %. Olivenöl nahm in 18 Monaten 3·7 % zu, süßes Mandelöl 4·6 %, Leinöl 7 %. Nach gewisser Zeit bemerkte Cloez wieder eine Gewichtsabnahme.

R. Kißling[2]) wiederholte diese Versuche. Er bestimmte die Gewichtszunahmen mehrerer Öle in der Weise, daß 10 g des Öles auf eine Fläche von 35 qcm ausgebreitet und durch 10 Tage hindurch bei gewöhnlicher Temperatur der atmosphärischen Luft ausgesetzt wurden. Hierbei wurde gefunden:

	Gewichtszunahme von 100 T. nach 10 Tagen
Olivenöl	0·0 g
Rüböl (roh)	0·05 „
Rüböl (gereinigt)	0·0 „
Cottonöl	0·545 „
Leinöl	1·130 „
Leinöl (gekocht)	3·400 „

Alle diese Versuche sind, wie schon Mulder[3]) erkannte, nur von qualitativer Natur, da die Schichte hauptsächlich für die trocknenden Öle zu dick ist, und die unteren Partien des Öles, ganz besonders wenn sich eine Haut an der Oberfläche bildet, mehr oder weniger von der Luftzufuhr abgeschnitten sind. Mulder stellte daher eine große Anzahl von Versuchen mit dünnen Ölschichten an — ca. 3 g Öl auf Tafeln von 220 qcm Oberfläche, also 0·015 g pro qcm — die sich aber fast ausschließlich auf trocknende Öle erstreckten. Er erhielt u. a. die folgenden Gewichtszunahmen:

Mohnöl	12·2 %
Nußöl, alt	8·7 „
Leinöl	11·9 „
Leinöl mit Manganborat	12·4 „
„ „ Glätte	12·5 „
„ „ Mennige	13·2 „

Auch hier ist die Dicke der Ölschichte noch etwas zu groß, und das Maximum der Sauerstoffaufnahme wurde noch nicht erreicht.

A. Livache[4]) hat ein Verfahren zur Bestimmung der Gewichts-

[1]) Cloez, Bull. soc. chim. 1865. 41.
[2]) R. Kißling, Zeitschr. f. ang. Chem. 1891. 395.
[3]) Mulder, Chemie der austrocknenden Öle 1867.
[4]) A. Livache, Compt. rend. 1883. 96. 260.

zunahme von Ölen angegeben, bei dem die Sauerstoffaufnahme durch molekulares Blei beschleunigt wird; gleichzeitig dient das Bleipulver dazu, die Oberfläche des Öles zu vergrößern.

Livache gibt folgende Vorschrift zur Ausführung seines Verfahrens:

Man fällt ein Bleisalz mit Zink, wäscht den Niederschlag rasch mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Äther aus und trocknet ihn im Vakuum.

Von dem so dargestellten Bleipulver breitet man etwa 1 g auf einem größeren Uhrglase aus, wägt und läßt nun höchstens 0·6—0·7 g Öl aus einer Pipette so auftropfen, daß jeder Tropfen für sich steht und ein Zwischenraum mit den andern bleibt. Man läßt bei mittlerer Temperatur in einem sehr hellen Raume stehen. Die Gewichtszunahme beginnt bei den trocknenden Ölen meist nach 18 Stunden und ist spätestens in 3 Tagen beendet, bei nicht trocknenden Ölen beginnt sie meist erst nach 4—5 Tagen.

In ähnlicher Weise verhalten sich die freien Fettsäuren. Ihre Gewichtszunahme ist nahezu proportional der Gewichtszunahme der Öle, aus welchen sie abgeschieden sind.

Name des Öles	Gewichtszunahme des Öles nach 2 Tagen	Gewichtszunahme des Öles nach 7 Tagen	Gewichtszunahme der Fettsäuren nach 8 Tagen
	%	%	%
Leinöl	14·3	—	11
Nußöl	7·9	—	6
Mohnöl	6·8	—	3·7
Cottonöl	5·9	—	0·8
Bucheckernöl	4·3	—	2·6
Kolzaöl	0·0	2·9	2·6
Sesamöl	0·0	2·4	2·0
Arachisöl	0·0	1·8	1·3
Rüböl	0·0	2·9	0·9
Olivenöl	0·0	1·7	0·7

Nur die Cottonölfettsäure gab ein abweichendes Resultat, was jedoch der Nachprüfung bedarf.

Jean[1]) hat nach der Methode von Livache einige Trane verglichen. Nach dreitägigem Stehen in trockner Luft (unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure) betrugen die Gewichtszunahmen bei:

[1]) Jean, Monit. Scient. 15. 891.

Walfischtran . . .	8·26 %
Japanischem Tran .	8·19 „
Lebertran	6·38 „
Menhadentran . . .	5·45 „
Spermacetiöl . . .	1·63 „

Die Zuverlässigkeit der nach Livache erhaltenen Zahlen ist von verschiedenen Seiten angezweifelt worden.[1]) M. Weger[2]) hat auf die Mängel des Verfahrens hingewiesen. Er fand, daß die Bleimenge vergrößert werden muß, daß man aber auch dann nicht zu einem scharfen Gewichtsmaximum kommt. Ein indisches Leinöl ergab:

nach	1 Tag	11·4 %	Gewichtszunahme
„	2 Tagen	12·2 „	„
„	3 „	12·4 „	„
„	4 „	12·6 „	„
„	6 „	12·9 „	„
„	8 „	13·5 „	„
„	15 „	14·8 „	„
„	42 „	17·2 „	„
„	53 „	18·1 „	„
„	85 „	20·4 „	„

Dasselbe Öl ergab in dünner Schicht auf Glastafeln gestrichen ein Gewichtsmaximum von 17·1 % nach 5, resp. 6 Tagen.

Bleiglätte und Mennige an Stelle des metallischen Bleies gaben in kurzer Zeit ein Gewichtsmaximum, dasselbe war jedoch nicht so groß, als das nach dem Tafelverfahren ermittelte. Es nahmen zu:

		6·6 g Mennige mit 0·3188 g Leinöl	10·4 g Bleiglätte mit 0·4910 g Leinöl
nach	1 Tag	2·10 %	2·00 %
„	2 Tagen	11·30 „	11·30 „
„	3 „	14·14 „	13·64 „
„	4 „	14·65 „	14·32 „
„	5 „	14·59 „	14·27 „
„	7 „	14·05 „	14·21 „

Die Gewichtszunahme desselben Leinöls auf der Glastafel betrug ca. 18 %.

v. Hübl schlug vor, Kupferpulver an Stelle des Bleies zu verwenden. Lippert[3]) erzielte hiermit sehr gute Resultate und

[1]) W. Fahrion, Chem.-Ztg. 1893. No. 79.
[2]) M. Weger, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 246.
[3]) Lippert, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 67.

kam bei einer Einwage von 0·6—0·8 g Öl auf 10 g Metall in 2—4 Tagen zum Gewichtsmaximum, welches bei verschiedenen Leinölen 16·6—19·3 %, bei einem Hanföl 13·4 % betrug.

Fox[1]) hat die Probe von Livache in der Weise modifiziert, daß er circa 1 g Öl in einem verschlossenen Glasrohr mit 0·5 g präzipitiertem Blei auf 220° F. (104·4° C.) erhitzt und die Menge des absorbierten Sauerstoffs in geeigneter Weise mißt. Dabei wurden für je 1 g der Öle folgende Resultate gefunden:

Baltisches Leinöl . . .	191	ccm	Sauerstoff,
Andere Leinöle . .	126—186	„	„
Cottonöl	24·6	„	„
Rüböl	20·0	„	„
Olivenöl	8·2 – 8·7	„	„

O. Bach hat dieses Verfahren in modifizierter Form zur Prüfung von Schmierölen verwendet.

Livache[2]) hat ferner verschiedene Öle mit metallischem Blei und Mangannitrat und darauf mit Bleiglätte geschüttelt; er fand die Gewichtszunahme, die in dicker Schichte ermittelt wurde (ohne genauere Angabe der Art und Weise), wie folgt:

	Gewichtszunahme nach 1 Jahr	nach 2 Jahren
Leinöl	10·3 %	7·0 %
Nußöl	9·4 „	7·6 „
Mohnöl . . .	8·0 „	5·3 „
Baumwollsaatöl.	6·3 „	4·5 „
Bucheckernöl .	6·1 „	5·0 „
Kolzaöl . . .	6·0 „	5·3 „
Sesamöl . . .	5·2 „	4·8 „
Erdnußöl . . .	5·7 „	5·6 „
Rapsöl. . . .	5·8 „	5·4 „
Olivenöl . . .	5·3 „	5·7 „

Von den „nichttrocknenden“ Ölen waren das Kolza-, Sesam- und Rapsöl fest geworden, Erdnuß- und Olivenöl stark verdickt. Die „trocknenden“ Öle hatten im zweiten Jahre wieder an Gewicht abgenommen und fingen an, wieder klebrig zu werden.

W. Fahrion[3]) tränkte gleichbeschaffene Stücke Sämischleder von circa 1 g mit verschiedenen Ölen dergestalt, daß die Menge

[1]) Fox, Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 434.
[2]) Livache, Compt. rend. 1886. 102. 1167.
[3]) W. Fahrion, Chem.-Ztg. 1893. No. 79.

des Öles und Leders annähernd gleich war. Die so behandelten Lederstücke wurden dann gleichzeitig mit einem nicht imprägnierten Stück (um die Differenzen, die durch die Hygroskopizität des Leders entstehen, zu eliminieren), so aufgehängt, daß die Luft von allen Seiten zutreten konnte, und öfters gewogen. Auf diese Weise wurde das Gewichtsmaximum erhalten bei

Sesamöl	in	3	Wochen	mit	4·7	%
Rüböl	„	10	Tagen	„	4·6	„
Cottonöl	„	10	„	„	7·4	„
Mohnöl	„	7	„	„	9·7	„
Nußöl	„	6	„	„	8·4	„
Leinöl	„	6	„	„	11·8	„
Dorschtran	„	5	„	„	10·9	„

Hiernach erfolgte wieder Abnahme des Gewichtes.

E. Wiederhold[1]) hat zur Ermittelung der Sauerstoffaufnahmsfähigkeit von verschiedenen Ölen ein „Absorptiometer“ konstruiert.

Dasselbe besteht aus einer Glaskugel von 7 cm Durchmesser, welche in eine U-förmig gebogene Barometerröhre ausgeht, deren zweites Ende mit einer trichterförmigen Erweiterung zum Eingießen von Quecksilber versehen ist. Das in die Kugel auslaufende Ende der Röhre besitzt eine Länge von 39 cm, das andere eine solche von 17 cm. Die Röhre ist der ganzen Länge nach in Centimeter geteilt.

Die Glaskugel ist mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschließbar, der aufgesetzt wird, nachdem das zu untersuchende Öl in entsprechender Weise eingebracht ist. Der luftdichte Verschluß wird dadurch hergestellt, daß über den Glasstöpsel eine Gummidichtung in Form eines Saughütchens gezogen wird, welches mit einer alkoholischen Schellacklösung bestrichen wird.

Zur Bestimmung der Sauerstoffaufnahmsfähigkeit eines Öles verfährt man wie folgt:

Man wägt von dem Öle circa 1 g in einer Glasschale von etwa 10 cm Durchmesser ab, bringt 1 g mit Benzol entfetteter Baumwolle hinzu und arbeitet das Ganze mit einem Glasstäbchen innig durcheinander. Die mit dem Öl getränkte Baumwolle wird mit Hilfe einer Pinzette in die Glaskugel gebracht und in derselben möglichst ausgebreitet, der Glasstöpsel eingesetzt und mit der Gummikappe überzogen. Die Glasschale wird mit dem Reste des Öles zurückgewogen.

[1]) Wiederhold, Organ für den Öl- und Fetthandel, 17. Juni 1896.

Nun wird Quecksilber bis zu einer bestimmten Marke eingefüllt und der Stand desselben, die Zeit des Beginnes des Versuches, die Temperatur und der Barometerstand notiert.

Nach Beendigung des Versuches wird abermals die Zeit, der Quecksilberstand, die Temperatur und der Barometerstand fixiert und das absorbierte Sauerstoffvolumen auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reduziert.

Der Apparat wird von Max Stuhl in Berlin angefertigt.

Eingehendere Versuche scheinen mit diesem Apparate nicht angestellt worden zu sein.

Sehr ausführliche Versuche über die Gewichtszunahme der Öle in dünner Schicht (wie sie bei den trocknenden Ölen der Verwendungsweise entspricht) stellten M. Weger[1]) und A. Lippert[2])

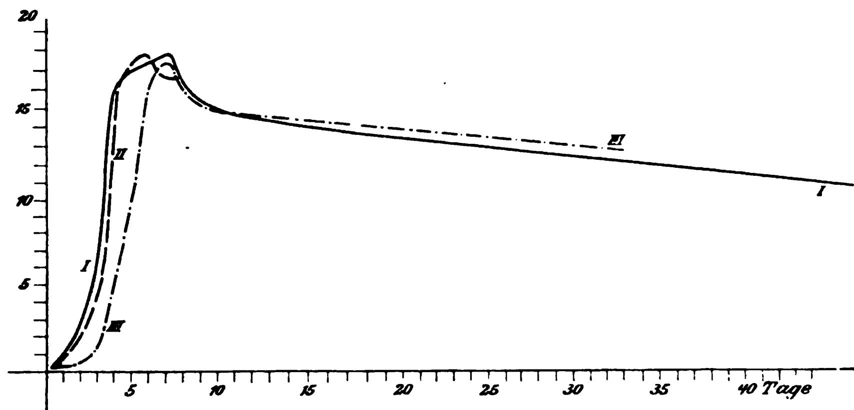


Fig. 60.

an. Sie verwandten Schichten von 0·0004—0·0008 g pro 1 qcm und erzielten damit eine vollständige Oxydation und demnach höhere Zahlen, als nach den meisten anderen Verfahren erhalten werden. Innerhalb der obengenannten Grenzen ist ein Unterschied in der Größe der Gewichtszunahme kaum mehr wahrzunehmen, wenn auch die Schnelligkeit, mit der das Gewichtsmaximum erreicht wird, bei der dünneren Schichte eine größere ist. Wie die Schnelligkeit des Trocknens ist die Schnelligkeit der Sauerstoffaufnahme, abgesehen von der Natur des Öles, abhängig von Licht, Temperatur, Luftfeuchtigkeit und der Menge des Sauerstoffüber-

[1]) M. Weger, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1897. 316; 1898. 213. — Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 490 u. 507; 1899. 297 u. 330.

[2]) A. Lippert, Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 412 u. 431; 1899. 511 u. 540; 1900. 133.

trägers. Auch die Größe der Gewichtszunahme ist bei demselben Öle nicht immer die gleiche. Sie ist z. B. umgekehrt proportional der Temperatur und der Menge des Sauerstoffüberträgers. Drei zu verschiedenen Zeiten mit demselben Leinöl ausgeführte Versuche ergaben z. B. in $4^1/_2$—6 Tagen eine Gewichtszunahme von 16·8—17·3 % und einen Verlauf der Gewichtszunahme wie er aus dem Kurvenbild Figur 60 hervorgeht.

Die Sauerstoffaufnahme resp. Gewichtszunahme verläuft bei den trocknenden Ölen erst langsam und steigt dann plötzlich auf ein Maximum; hierauf tritt zuerst eine starke und dann eine ganz allmähliche Gewichtsabnahme ein.

M. Weger fand folgende Gewichtszunahmen:

Rüböl	nach 7	Tagen	7·6 %	Die Zunahme war noch nicht beendet.
Olivenöl	„ 20	„	5·2 „	
Pfirsichkernöl	„ 29	„	10·5 „	
Palmkernfett	„ 13	„	0·8 „	
Durch Luft verdicktes Rüböl	„ 15	„	7·7 „	

				Maximum der Zunahme	
Hanföl	nach	$4—4^1/_2$	Tagen	13·4—13·6 %	Hiernach trat wieder Gewichtsabnahme ein.
Mohnöl	„	$6^1/_2$	„	13·4 „	
Verschiedene Holzöle	„	3—9	„	13·4—15·9 „	
Indisches Leinöl	„	$4^1/_2$—6	„	16·8—17·3 „	
Englisches Leinöl	„	$3^1/_2$	„	19·7—19·9 „	
Handelsleinöl	„	$4^1/_2$—8	„	17—18·7 „	
Älteres Leinöl	„	3	„	15·1—15·7 „	
Indisches Leinöl, kurze Zeit auf 150° C. erhitzt	„	6	„	17·0 „	
Indisches Leinöl in der Kälte mit Luft geblasen	„	8	„	16·7 „	
Indisches Leinöl, in der Wärme mit Luft geblasen	„	$5^1/_2$—$6^1/_2$	„	8·2—9·3 „	
Standöl*	„	18	„	11·1 „	
Dicköl*	„	18	„	10·7 „	
Elektrofirnis	„	$1^1/_2$—2	„	15·1—16·7 „	
Handelsfirnis (mit Manganoxydhydrat bereitet)	„	1—2	„	14·7—14·8 „	
Handelsfirnis (mit Bleiglätte bereitet	„	16—24	Stunden	14·6—14·8 „	
Firnis aus Lackleinöl, mit 3 % harzsaurem Mangan in der Kälte bereitet	„	24	„	14·7—16 „	
Firnis mit 3 % harzsaurem Blei-Mangan, in d. Kälte bereitet				17·2 „	
Derselbe, nach 18 monatlichem Stehen bei Luftzutritt				10·9 „	
Harzölfirnis	„	$7^1/_2$	Tagen	23·3 „	

* = eingedicktes Leinöl.

Es wurde schon bemerkt, daß Trockensein und Gewichtsmaximum nicht immer zusammenfallen.

Eine Proportionalität zwischen Sauerstoffaufnahme und Jodzahl ist nicht nur bei verschieden behandelten Ölen der gleichen Art, sondern auch bei Ölen verschiedenen Ursprunges und Charakters im allgemeinen unverkennbar.

Die Eigenschaft der Öle, Sauerstoff aufzunehmen, wird in der Technik benützt. Man verdickt Öle durch Einblasen von Luft, z. B. Ricinusöl, Rüböl, Cottonöl (blown oils), und macht Öle auf diese Weise rascher trocknend: z. B. geblasenes Leinöl für Firnisfabrikation, oxydiertes Leinöl für Linoleumfabrikation.

Die spontane Sauerstoffaufnahme der Öle kann unter Umständen, wenn das Öl sehr fein verteilt, z. B. von faserigen, porösen Stoffen aufgesaugt ist, unter beträchtlicher Wärmeentwickelung von statten gehen, die sich, wenn die Körper vor Abkühlung geschützt sind, bis zur Entzündung steigern kann. Vergl. L. Häpke „Die Selbstentzündung von Schiffsladungen, Baumwolle etc. K. Kißling[1]) hat die Temperaturerhöhungen gemessen, die Leinölfirnis mit Wolle, Baumwolle, Hanf etc. hervorrief, und hat festgestellt, daß die Temperaturerhöhung, welche Leinöl mit porösen Stoffen erleidet, größer ist, als die des Rüböls und Cottonöls; noch größer ist die durch Leinölfirnis hervorgerufene.

d) Jodzahl und Maumenés Probe.

Den nicht trocknenden Ölen kommen, wie die Tabelle auf S. 540 zeigt, niedrigere Jodzahlen als den trocknenden Ölen zu. Der Grund hierfür ist, daß die Glyceride der Linolensäuren 18 Atome Jod, der Linolsäure und ihrer Homologen 12 Atome, die Glyceride von Säuren der Ölsäurereihe jedoch nur 6 Atome aufzunehmen vermögen. Die Jodzahl bildet somit ein sehr bequem zu ermittelndes und sicheres Merkmal zur Unterscheidung der trocknenden und nicht trocknenden Öle, vorausgesetzt, daß die Abwesenheit der Trane, welche gleichfalls zumeist eine sehr hohe Jodzahl besitzen, durch eine Vorprüfung erwiesen ist.

Auch durch den Grad der Temperaturerhöhung beim Vermischen mit Schwefelsäure nach Maumené unterscheiden sich die trocknenden von den nicht trocknenden Ölen (vergl. S. 546).

---

[1]) R. Kißling, Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 44.

4. Tier- und Pflanzenöle.

Zur Entscheidung der Frage, ob einem Öle oder Fette animalischen Ursprunges vegetabilische Fette zugemischt sind, hat man bisher folgende Anhaltspunkte:

Die vegetabilischen Öle, mit Ausnahme des Olivenöles, enthalten beträchtliche Mengen Phytosterin. Von animalischen Fetten enthält nur Butterfett Phytosterin.

Die vegetabilischen, flüssigen und die Mehrzahl der bisher untersuchten, festen Fette enthalten Linolsäure, die animalischen, mit Ausnahme der Trane, der Tierfette, welche von Tieren stammen, die reichlich mit vegetabilischen Fetten enthaltender Nahrung (z. B. Leinölkuchen etc.) gefüttert worden sind, und einiger anderer Tierfette (z. B. Wildschweinfett, Auerhahnfett etc.) neben festen Fettsäuren zumeist nur Ölsäure.

1. Phytosterinprobe. Ein von Salkowski[1]) angegebenes Verfahren zum Nachweise von Cholesterin und Phytosterin im unverseifbaren Anteile wurde von Bömer[2]) auf Grund von eingehenden Versuchen modifiziert;[3]) Bömers Vorschrift ist die folgende:

50 g[4]) Fett werden in einem Erlenmeyerkolben von etwa 1 l Inhalt auf dem Wasserbade geschmolzen und mit 100 ccm alkoholischer Kalilauge (200 g Kalihydrat + 1 l Alkohol von 70° Tr.) auf dem kochenden Wasserbade am Rückflußkühler (3/4 m langes, weites Glasrohr) unter häufigem und kräftigem Umschütteln verseift, bis der Kolbeninhalt klar geworden ist; die Seife wird dann noch 1/2—1 Stunde unter zeitweiligem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Die Seifenlösung bringt man noch warm in einen Schütteltrichter von 1—1 1/2 l Inhalt, spült die im Kolben verbliebenen Seifenreste mit 200 ccm Wasser nach und schüttelt den Inhalt, wenn er genügend abgekühlt ist, mit 500 ccm Äther etwa 1/2—1 Minute unter mehrmaligem Öffnen des Stopfens kräftig durch. Man läßt die Mischung 2—3 Minuten lang ruhig absitzen, trennt die klare Ätherschichte von der Seife, filtriert sie, um geringe Wassermengen zu entfernen, und destilliert den Äther

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 26. 565.

2) Zeitschr. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. 21.

3) Nach einem Vorschlage von Forster und Riechelmann, Zeitschr. f. öff. Chem. 1897. 10, wird das Fett zweimal mit je 75 ccm 96%igen Alkohols ausgekocht, die alkoholische Schichte separiert, der Alkohol verdampft und der unverseifbare Anteil dieses Rückstandes dargestellt.

4) Zetzsche empfiehlt die Verarbeitung von 100 g Fett.

nach Zusatz von 1—2 Bimssteinstückchen ab. Die Seife schüttelt man noch 2—3 mal mit 200—250 ccm Äther aus, gibt die Ätherlösung jedesmal zu dem Destillationsrückstande der vorhergehenden Ausschüttelung und destilliert die Auszüge in derselben Weise ab. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleiben in dem Kolben in der Regel geringe Mengen Alkohol zurück; man entfernt sie durch Eintauchen des Kolbens in das Wasserbad unter Einblasen von Luft. Den Rückstand verseift man nochmals mit 10 ccm der oben angegebenen Kalilauge 5—10 Minuten im Wasserbade, bringt dann die Masse in einen kleinen Schütteltrichter, spült mit 20 ccm Wasser nach, schüttelt nach hinreichendem Erkalten $^1/_2$ bis 1 Minute mit 80—100 ccm Äther durch, zieht nach 2—3 Minuten langem Absitzen die wäßrig-alkoholische Schichte ab und wäscht die Ätherlösung dreimal mit 5—10 ccm Wasser. Nach dem Ablaufen des letzten Waschwassers filtriert man den Äther zur Entfernung etwa vorhandener, kleiner Wassertröpfchen in ein kleines Becherglas und dunstet den Äther langsam ab. Hierauf trocknet man den Rückstand im Wasserbade und reinigt ihn durch wiederholtes Umkristallisieren aus absolutem Alkohol, indem man ihn je nach seiner Menge mit 2—10 ccm absoluten Alkohols übergießt, durch gelindes Erwärmen auf einem Drahtnetze löst und in einem mit einem Uhrglase lose bedeckten Kristallisationsschälchen von 25 ccm Inhalt kristallisieren läßt.

Das Bömersche Verfahren hat den Nachteil, daß dabei große Äthermengen verbraucht werden. Es sind daher verschiedene Abänderungsvorschläge gemacht worden. Fahrion[1]) neutralisiert die Seifenlösung, dampft sie auf dem Wasserbade zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und schüttelt die neutrale Seifenlösung mit Petroläther aus. v. Raumer[2]) bringt eine Modifikation einer schon früher von Allen und Thomson angewendeten Methode in Vorschlag, er dampft die Seifenlösung zur Trockne ein und extrahiert die trockene Kaliseife im Soxhletapparat mit Äther. Nach Zetzsche wird hier besser die Natronseife hergestellt. Juckenack und Hilger[3]) verseifen mit Natronlauge, dampfen unter Zusatz von mit Wasser zu einem Brei angerührten Filtrierpapier ein, trocknen im Vakuum über Ätzkali und extrahieren im Soxhletapparat mit Äther. Kreis und Wolf[4]) neutralisieren die Seife mit Salzsäure, verjagen den

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 267.

[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 555.

[3]) Arch. Pharm. 1898. 36; durch Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 227.

[4]) Chem.-Ztg. 1898. 805.

Alkohol, fällen mit Chlorcalcium und extrahieren die trockene Kalkseife mit Alkohol. Kreis und Rudin[1]) haben die letzte Methode wieder abgeändert. Zetzsche[2]) hat mehrere dieser Abänderungen nachgeprüft und erklärt die Bömersche Vorschrift für die beste; auch Bömer[3]) hält sein Verfahren, was Schnelligkeit der Ausführung anbelangt, für das beste.

Bömer[4]) hat auch die Eigenschaften des Cholesterins und des Phytosterins und das Verhalten von Gemischen beider Körper, insbesondere in Bezug auf Kristallform und auf Schmelzpunkt, eingehendst studiert und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt:

Die Kristallisation des Cholesterins und die des Phytosterins bieten fast stets schon makroskopisch ein ganz verschiedenes Bild; für die makroskopische Beurteilung sind die ersten Kristallisationen am charakteristischsten. Cholesterin kristallisiert vom Rande der Flüssigkeit aus und bildet eine gleichmäßig dünne, farblose, stark glänzende Decke auf der Oberfläche, die allmählich bis zur Mitte fortwächst, bei konzentrierterer Lösung durchsetzen die dünnen, großen, in der Flüssigkeit fast unsichtbaren Tafeln die ganze alkoholische Lösung. Phytosterin scheidet bei der Kristallisation aus verdünnteren Lösungen, vom Rande beginnend, allmählich lange, verhältnismäßig dicke Nadeln ab, aus konzentrierteren Lösungen scheidet es sich meist gleichmäßig in der ganzen Flüssigkeit in äußerst feinen Nädelchen aus. Bei der mikroskopischen Prüfung bestehen die Cholesterinkristalle meistens aus Tafeln von rhombischem Umriß, die wahrscheinlich dem triklinen System angehören und in großen Mengen miteinander verwachsen sind; die Phytosterinkristalle der ersten Kristallisation bestehen meist aus dünnen, verhältnismäßig breiten Nadeln mit zweiseitiger Zuspitzung, die der späteren Kristallisationen haben gewöhnlich die Form breiter, sechsseitiger Tafeln; die Kristalle des Phytosterins gehören wahrscheinlich dem monoklinen System an. Aus Gemischen von Cholesterin und von Phytosterin kristallisieren die beiden nicht getrennt nebeneinander, sondern, wenn beide Körper in gleichen Mengen vorhanden sind oder Phytosterin vorherrscht, so kristallisiert die Mischung in der gleichen oder doch so gut wie gleichen Form wie das Phytosterin, wenn in der Mischung das Cholesterin bedeutend vorherrscht, so ist die Kristallform des Gemisches weder die des Phytosterins, noch die des Cholesterins,

---

[1]) Chem.-Ztg. 1899. 986.

[2]) Pharm. Centralh. 39. 1898. 877.

[3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1901. 1092.

[4]) ibid. 1898. 21.

aber sie ist so charakteristisch, daß sie das Gemisch deutlich als solches erkennen läßt; sie besteht bei langsamer Kristallisation aus verdünnter Lösung aus großen, dünnen Tafeln, die am Rande aus feinen Nadeln bestehen. Die korrigierten Schmelzpunkte des Cholesterins liegen zwischen 148·4°—150·8° C., die des Phytosterins zwischen 138·0°—143·8° C.[1]) Der Schmelzpunkt von Gemischen von Cholesterin und von Phytosterin ist den vorhandenen Mengen von Cholesterin und von Phytosterin annähernd proportional. Mit Hilfe der Phytosterinprobe konnte Bömer noch 5 % Baumwollsamenöl in Schweinefett nachweisen.

Winter und Bömer[2]) haben weiter die Eigenschaften verschiedener Ester des Cholesterins und des Phytosterins untersucht, sie haben gefunden, daß besonders die Essigsäureester dazu geeignet sind, durch die Bestimmung ihres Schmelzpunktes die Beimischung von Pflanzenfetten zu Tierfetten erkennen zu lassen, und Bömer[3]) hat darauf die Phytosterinacetatprobe begründet. Diese wird in der folgenden Weise ausgeführt:

Man stellt aus 100 g Fett in der beschriebenen Weise das Rohcholesterin bezw. -phytosterin dar, setzt 2—3 ccm Essigsäureanhydrid hinzu, erhitzt in dem mit einem Uhrglase bedeckten Schälchen auf dem Drahtnetze etwa 1/4 Minute zum Sieden und verdunstet nach Entfernung des Uhrglases den Überschuß des Essigsäureanhydrids auf dem Wasserbade. Darauf erhitzt man den Inhalt des Schälchens mit so viel absolutem Alkohol, als zur Lösung des Esters erforderlich ist, setzt noch einige Kubikcentimeter Alkohol hinzu und überläßt die klare Lösung anfangs — bis zum Erkalten auf Zimmertemperatur — unter Bedeckung mit einem Uhrglase der Kristallisation. Nachdem die Hälfte bis zwei Drittel der Flüssigkeit verdunstet und der größte Teil des Esters auskristallisiert ist, filtriert man die Kristalle durch ein kleines Filter ab und bringt den in der Schale noch befindlichen Rest mit Hilfe eines kleinen Spatels und durch zweimaliges Aufgießen von 2—3 ccm 95 %igen Alkohols gleichfalls auf das Filter. Den Inhalt des Filters bringt man wieder in das Kristallisationsschälchen zurück, löst ihn je nach seiner Menge in 5—10 ccm absoluten Alkohols und läßt nochmals kristallisieren. Wenn der größte Teil des Esters auskristallisiert ist, filtriert man abermals ab und kristallisiert weiter in derselben Weise so lange um, als die Menge des Esters ausreicht.

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 1073.
[2]) ibid. 1901. 865.
[3]) ibid. 1901. 1070.

Von der dritten Kristallisation an bestimmt man den Schmelzpunkt des Esters. Ist bei den in dieser Weise ausgeführten Schmelzpunktbestimmungen bei der letzten Kristallisation der Ester bei 116° C. (korrigierter Schmelzpunkt $= T + n[T - t]\,0{\cdot}000154$, wobei T den beobachteten Schmelzpunkt, n die Länge des aus der Flüssigkeit hervorragenden Quecksilberfadens in Temperaturgraden und t die mittlere Temperatur der die hervorragende Quecksilbersäule umgebenden Luft bedeuten) noch nicht vollständig geschmolzen, so ist ein Zusatz von Pflanzenfett anzunehmen, schmilzt der Ester aber erst bei 117° C. (korrigierter Schmelzpunkt) oder noch höher, so kann ein Gehalt von Pflanzenfett mit Bestimmtheit als erwiesen angesehen werden.

Mit Hilfe der Phytosterinacetatprobe konnte Bömer noch 1 % Pflanzenöl (Baumwollsamenöl und Erdnußöl) in Schweinefett und 1 % Leinöl in Knochenöl nachweisen.

2. Innere Jodzahl (Jodzahl der flüssigen Fettsäuren).[1]) Falls ein Ölgemisch keine Trane enthält, was durch die Farbenreaktionen etc. leicht konstatiert werden kann, gibt zumeist die Jodzahl allein bei flüssigen Fetten Aufschluß darüber, ob ein animalisches Fett[2]) mit Pflanzenfett vermischt ist. Zweckmäßiger wird jedoch die Bestimmung der inneren Jodzahl ausgeführt werden (s. S. 222 ff.), welche bei reinen Tierfetten (mit Ausnahme der Trane) nur selten über 96 liegt, während sie bei Pflanzenölen meistens bedeutend höher ist. Für amerikanisches Schweinefett fanden Wallenstein und Finck[3]) die besonders hohe, innere Jodzahl 103—105 (vergl. Schweinefett, Nachweis von Cottonöl).

3. Prüfung nach Benedikt und Hazura.[4]) Man oxydiert die Fettsäuren nach S. 165 und beobachtet, ob sich Sativinsäure bildet. Ist dies der Fall, so ist mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit vegetabilisches Öl vorhanden, da animalische Fette meist keine Linolsäure enthalten, während alle bisherigen Untersuchungen vegetabilischer Öle dieselben als stark linolsäurehaltig erwiesen. Bemerkt sei, daß Fahrion durch Oxydation der flüssigen Fettsäuren von Schweineschmalz ebenfalls etwas Sativinsäure gefunden hat, wodurch die von Wallenstein und Finck konstatierten, hohen Jodzahlen von amerikanischem Schweineschmalz ihre Erklärung finden.

---

[1]) Muter u. de Koningh, Anal. 1889. 61.

[2]) Bei animalischen Fetten liegt die Jodzahl mit wenigen Ausnahmen (Kaninchenfett, Hasenfett, Auerhahnfett, Eisbärenfett) unter 85.

[3]) Chem.-Ztg. 1894. 1190.

[4]) Monatshefte f. Chemie 1889.

Nach P. Welmans[1]) werden Pflanzenöle in tierischen Fetten mit Hilfe der folgenden Reaktion erkannt:

1 g des Fettes wird in 5 ccm Chloroform gelöst und mit 2 ccm Phosphormolybdänsäurelösung und einigen Tropfen Salpetersäure geschüttelt. Es tritt bei Gegenwart von Pflanzenölen eine smaragdgrüne Färbung auf, welche auf Zusatz eines Alkalis in blau umschlägt.

Das Reagens wird durch Fällung von molybdänsaurem Ammon mit Natriumphosphat, Abfiltrieren, Waschen des Niederschlages und Auflösen in Natriumkarbonatlösung hergestellt. Diese Lösung wird zur Trockene verdampft und der Rückstand erhitzt. Wenn er blau geworden ist, werden einige Tropfen Salpetersäure zugefügt und abermals erhitzt. Er wird in siedendem Wasser aufgenommen, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, auf eine Konzentration von 10 Proz. verdünnt und wenn nötig, filtriert.

Eine Ausnahme machen unter den tierischen Fetten Lebertrane, welche gleichfalls Färbungen geben.

Die Reaktion findet hauptsächlich zum Nachweise von Cottonöl in Schweinefett Verwendung (vergl. Schweinefett).

Geuther[2]) führt die Welmanssche Reaktion in folgender Weise aus: 5 g des filtrierten, geschmolzenen Fettes, 3 g Chloroform und 20 Tropfen des nach der unten angegebenen Vorschrift hergestellten Reagenses werden tüchtig durchgeschüttelt. Ein Gehalt von mindestens 5 % nicht raffinierten und nicht gebleichten Pflanzenöles läßt sich an der nach wenigen Sekunden auftretenden, dunkelgrünen Färbung erkennen. Eine später als nach 2 Minuten auftretende Färbung darf nicht mehr berücksichtigt werden. Frisches Schweineschmalz gibt bei dieser Reaktion eine reine Gelbfärbung. Zur Herstellung des Reagenses werden 5 g reinen, phosphormolybdänsauren Natrons in gepulvertem Zustande mit 25 g destillierten Wassers übergossen, und 30 g reiner, konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1·39) zugefügt.

5. Unterscheidung der einzelnen Öle voneinander.

I. Quantitative Reaktionen.

Quantitative, chemische Reaktionen nennt v. Hübl jene Reaktionen der Fettkörper, bei welchen das quantitative Verhalten gegen ein Reagens ermittelt wird. Aus ihnen werden die sichersten Schlüsse auf die Natur und Reinheit eines Fettes gezogen.

---

[1]) Pharm. Ztg. 1891. 36. 798; durch Chem.-Ztg. 1892. 16. 1.
[2]) Zeitschr. f. öff. Chem. 1900. 6. 328; Chem.-Ztg. Rep. 1900. 283.

Solche quantitative Reaktionen sind die im VII. Abschnitte beschriebenen Methoden, von denen zur Unterscheidung der Öle die Bestimmungen der Verseifungszahl, der Reichert-Meißlschen Zahl, der Jodzahl und der Acetylzahl am wertvollsten sind.

a) Verseifungszahlen der Öle.

Wie sich aus der nachstehenden Tabelle ergibt, zeigen die von verschiedenen Autoren angegebenen Verseifungszahlen mancher Öle noch keine sehr scharfe Übereinstimmung, und es würde bei denselben noch größerer Versuchsreihen bedürfen, um zu ermitteln, in welchen Grenzen diese Zahlen für jedes einzelne Fett schwanken.

Allen und auch Valenta haben es versucht, die Öle nach ihren Verseifungszahlen in verschiedene Gruppen einzuteilen. Nachdem jedoch bei Einteilungen, welche einzig und allein auf die Verseifungszahl basiert sind, in ihren anderen Eigenschaften oft sehr verschiedene Öle in ein und dieselbe Gruppe eingereiht werden müßten, wurde von der Anführung dieser Einteilungen hier abgesehen.

Die Verseifungszahlen der meisten Öle liegen, wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, zwischen 190 und 193.

Eine auffallend niedrige Verseifungszahl (ca. 178) zeigen von den wichtigen Ölen die Kruziferenöle (Rüböl, Rapsöl, Hederichöl etc.), ferner das Ricinusöl (ca. 183), welch letzteres sich von den ersteren durch seine Löslichkeit in Alkohol und seine hohe Acetylzahl unterscheidet.

Ferner kann man das Verfahren zur Erkennung der flüssigen Wachsarten benutzen, welche auffallend niedrige Verseifungszahlen haben. Durch sehr hohe Verseifungszahlen zeichnen sich die als feinste Schmieröle benutzten, flüssigen Anteile des Meerschwein- und Delphintrans, ferner Kroton- und Curcasöl aus.

Die niedrigen Verseifungszahlen haben zum Teil ihren Grund in dem großen Gehalte der Öle an Säuren von verhältnismäßig hohem Molekulargewichte (so z. B. im Rüböl die Erukasäure, im Ricinusöl die Ricinolsäure etc.), und die hohen Verseifungszahlen sind die Folge des Vorhandenseins von Fettsäuren von niedrigem Molekulargewichte, von welchen die flüchtigen Fettsäuren in erster Linie zu erwähnen sind.

Die folgende Tabelle enthält die Grenz- und Mittelwerte der flüssigen Fette. Bemerkt sei, daß unter den Mittelwerten bei den besser studierten Fetten nicht das arithmetische Mittel, sondern die am häufigsten vorkommende Zahl angegeben wurde.

Name	Grenzwerte	Mittelwert
1. Leinöl	187·6—195·2	192
2. Holzöl	155·6—211	194
3. Cedernußöl	191·8	—
4. Lallemantiaöl	185	—
5. Kandelnußöl	184—192·6	190
6. Rotrepsöl	191·8	—
7. Hanföl	192—194·9	193
8. Nußöl	186—197·3	193
9. Saffloröl	186·6—195·4	193
10. Mohnöl	189—197·7	194
11. Bilsenkrautsamenöl	170	—
12. Nigeröl	188·9—192·2	190
13. Sonnenblumenöl	188—194	193
14. Immergrünbaumöl	189·7	—
15. Celosiaöl	190·5	—
16. Madiaöl	192·8	—
17. Tannensamenöl	191	—
18. Indisches Lorbeeröl	170	—
19. Nachtviolenöl	192	—
20. Leindotteröl	155?—188	188
21. Kürbiskernöl	188·1—195·2	190
22. Sojabohnenöl	192·5—192·9	192·7
23. Maisöl	188·1—203?	190
24. Weizenöl	166·5?—182·8	176
25. Kapoköl	181	—
26. Lindenholzöl	178·1	—
27. Quittensamenöl	181·75	—
28. Baumwollsamenöl	191—198	193
29. Sesamöl	187—193	190
30. Bucheckernöl	191—196·2	193
31. Gartenkressenöl	178—181·5	180
32. Luffaöl	187·8	—
33. Hederichöl	174	—
34. Schwarzsenföl	173·3—181·9	175
35. Weißsenföl	170·3—171·4	171
36. Rüböl	169·4—179	174
37. Rettigöl	173·8—178·05	176
38. Jamboöl	172·3	—
39. Schwarzkümmelöl	196·4	—
40. Kirschkernöl	193·4—195	194
41. Kirschlorbeeröl	194	—
42. Pflaumenkernöl	191·48—191·55	191·5
43. Aprikosenkernöl	188—215·13?	193
44. Pfirsichkernöl	163?—192·5	191
45. Mandelöl	187·9—195·4	192
46. Eichelöl	199·3	—
47. Hartriegelöl	192·05	—
48. Arachisöl	185·6—197	194
49. Reisöl	193·2	—
50. Teesamenöl	194—195·5	—
51. Strophantusöl	194·6	—
52. Pistazienöl	191—191·6	—
53. Haselnußöl	191·4—197·1	193
54. Telfairiaöl	174·7	—
55. Olivenöl	185·2—196	193
56. Kaffeebohnenöl	165·1—177·3	175
57. Ungnadiaöl	191—192	—
58. Paradiesnußöl	173·6	—
59. Mutterkornöl	178·4	—
60. Ricinusöl	176—186	183
61. Traubenkernöl	178·4—179	—
62. Krotonöl	210·3—215	—
63. Curcasöl	193·2—210·2	200
64. Ochsenklauenöl	189—199	195
65. Eieröl	184·4—191·2	190
66. Robbentran	178?—196	191
67. Walfischtran	188·3—224·4?	193
68. Delphintran	197·3	—
69. Delphinkinnbackentran	290	—
70. Meerschweintran	216—218·8	—
71. Menhadentran	188·4—192	190
72. Sardinentran	186—195·9	—
73. Stichlingstran	183·2—190·7	—
74. Heringstran	171—194	—
75. Dorschlebertran	175—206	187
76. Seyfischtran	177—181	—
77. Haifischlebertran	157·2	—
78. Spermacetiöl	117—147	132
79. Döglingtran	121·5—134	130

Valenta schlägt vor, nicht die Verseifungszahlen der Öle, sondern diejenigen der daraus abgeschiedenen Fettsäuren zu ermitteln, indem dann die Schwankungen wegfallen, welche durch den verschiedenen Gehalt der Öle an freien Fettsäuren bedingt sind. Diese Zahlen beziehen sich aber dann offenbar nur auf die in dem Fett enthaltenen, unlöslichen Fettsäuren, wodurch jene charakteristischen Differenzen in den Verseifungszahlen verschwinden, welche durch den verschiedenen Gehalt der Fette an flüchtigen Fettsäuren bedingt sind. So wird die Differenz zwischen den Verseifungszahlen der Fettsäuren aus Kuhbutter und Margarine eine weit geringere sein, als zwischen den Verseifungszahlen der beiden Fette. Liegt dagegen die Ursache der Verschiedenheit der Verseifungszahlen zweier Öle in dem verschiedenen Gehalte an Fettsäuren von höherem Molekulargewichte, so empfiehlt sich die Titrierung der Fettsäuren nach dem Vorschlage Valentas.

Valenta fand folgende Verseifungszahlen für einige Fettsäuren:

	Kalihydrat mg	Daraus berechnetes mittleres Molekulargewicht
Cottonölfettsäuren	203·9	275·1
Olivenölfettsäuren	203·0	276·3
Sesamölfettsäuren	199·3	281·5

Eine große Reihe von Bestimmungen von Verseifungszahlen der Fettsäuren verschiedener Öle hat ferner Thörner[1]) ausgeführt. Die von ihm erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Verseifungszahlen der unlöslichen Fettsäuren
Arachisöl	201·6
Lebertran	207
Leinöl	196
Mandelöl	204
Mohnöl	199
Olivenöl	193
Palmöl	204
Palmkernöl	264
Ricinusöl	182
Rüböl	185
Sesamöl	201·6
Sonnenblumenöl . . .	201·6

Die aus den Verseifungszahlen der Fettsäuren berechneten mittleren Molekulargewichte der unlöslichen Fettsäuren dürften

[1]) Chem.-Ztg. 1894. 18. 1154.

nicht mit den Allenschen Verseifungsäquivalenten (s. Seite 176) verwechselt werden, welche aus der Verseifungszahl k unter Vernachlässigung des Glyceringehaltes nach der Formel

$$M = \frac{5610}{k}$$

berechnet werden und keine weiteren Anhaltspunkte zur Vergleichung der Öle geben, als die Verseifungszahl selbst.

b) Reichert-Meißlsche Zahlen der Ole.

Die Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl wird dann von Wert sein, wenn das zu untersuchende Öl einen höheren Gehalt an flüchtigen Fettsäuren besitzt.

So haben z. B. einige Fischtrane infolge ihres Gehaltes an Isovaleriansäure auffallend hohe Reichert-Meißlsche Zahlen.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Reichert-Meißlschen Zahlen einiger Trane nach den Untersuchungen von Moore,[1] Steenbuch,[2] Allen und anderen:

	Reichert-Meißlsche Zahl
Spermacetiöl	2·6
Döglingtran	2·8
Walfischtran	7·4—25·0
Delphintran	11·2
„ (Kinnbackenöl) . .	110—184
Meerschweintran	22—42·9
„ (Kinnbackenöl)	95·5—131·6

c) Jodzahlen der Ole.

Seit der Publikation der v. Hüblschen Methode wird bei den meisten Ölprüfungen zunächst die Jodzahl bestimmt, so daß die Literatur schon zahlreiche, einschlägige Angaben enthält, welche sämtlich die Konstanz der Jodzahl jeder Ölsorte innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen beweisen. So hat Dieterich allein 200 Olivenöle untersucht und ihre Jodzahl stets zwischen 81·0 und 85·5 gefunden. Nur bei den trocknenden Ölen, namentlich bei Leinöl, ergeben sich größere Differenzen, weil einerseits früher die Bestimmungen mit ungenügendem Jodüberschusse[3]) vorge-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1889. 11. 155.
[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1889. 64.
[3]) Benedikt, Zeitschr. f. ang. Chem. 1887. 213.

nommen wurden (s. Jodzahl) und andererseits die Jodzahlen älterer Öle geringer sind (s. Leinöl).

Die folgende Tabelle enthält die Grenz- und Mittelwerte der Jodzahlen der flüssigen Fette und ihrer Fettsäuren. In der Rubrik „Mittelwerte" ist wieder nicht das arithmetische Mittel, sondern die am häufigsten vorkommende Zahl angegeben worden.

Die Bestimmung der Jodzahl der Fettsäuren wurde von Morawski und Demski vorgeschlagen. Die Übereinstimmung der Jodzahlen der Fettsäuren mit den Jodzahlen der Fette ist jedoch keine befriedigende, was in Anbetracht des Umstandes, daß insbesondere bei Fetten mit stark ungesättigten Fettsäuren durch den Prozeß des Abscheidens der Fettsäuren, des Trocknens derselben etc. Gelegenheit zu Oxydationen vorhanden ist, leicht erklärlich erscheint.

Name	Grenzwerte der Jodzahlen der Fette	Mittelwerte der Jodzahlen der Fette	Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren
1. Leinöl	171—199	183	178—102
2. Holzöl	149·7—165·7	160	144·1—159·4
3. Cedernußöl	149·5—159·2	155	161·3
4. Lallemantiaöl	162·1	—	166·7
5. Kandelnußöl	136·3—163·7	—	142·7—144·1
6. Rotrepsöl	154·9—155·3	—	157
7. Hanföl	143—166	160	122·2 (?)—141
8. Nußöl	142—151·7	147	150·05
9. Saffloröl	129·8—149·9	143	—
10. Mohnöl	132—143·3	135	116·3—139
11. Bilsenkrautsamenöl	138	—	—
12. Nigeröl	126·6—133·8	132	—
13. Sonnenblumenöl	120—133·3	128	133—134
14. Immergrünbaumöl	134·9	—	—
15. Celosiaöl	126·3	—	—
16. Madiaöl	117·5—119·5	—	120·7
17. Tannensamenöl	119—120	—	121·5
18. Indisches Lorbeeröl	118·6	—	—
19. Nachtviolenöl	155	—	—
20. Leindotteröl	135·3—153	—	136·8
21. Kürbiskernöl	113·4—130·7	122	—
22. Sojabohnenöl	121·3—122·2	—	115·2—122
23. Maisöl	111·2—122·7	118	113—125
24. Weizenöl	101·5—115·2	—	123·3
25. Kapoköl	116	—	—

Name	Grenzwerte der Jodzahlen der Fette	Mittelwerte der Jodzahlen der Fette	Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren
26. Lindenholzöl	111	—	—
27. Quittensamenöl . . .	113	—	—
28. Baumwollsamenöl . .	102—111	106	110·9—115·7
29. Sesamöl	103—110	107	108·9—112
30. Bucheckernöl	104·4—111·2	—	114
31. Paranußöl	95—106·22	—	108
32. Gartenkressenöl . . .	101·72—108·8	—	114·4
33. Luffaöl	108·5	—	—
34. Hederichöl	105	—	—
35. Schwarzsenföl	98—115	106	109·6
36. Weißsenföl	92·1—96·75	—	94·7—95·9
37. Rüböl	99—105	101	96·3—105·6
38. Rettigöl	92·9—95·9	—	97·1
39. Jamboöl	95·2—95·6	—	96·1 - 96·2
40. Schwarzkümmelöl . .	116·2	—	—
41. Kirschkernöl	110—114·3	—	104·3—114·3
42. Kirschlorbeeröl . . .	108·9	—	112·1
43. Pflaumenkernöl . . .	100·2—100·4	—	102—104·2
44. Aprikosenkernöl . . .	97—108	101	99—103·8
45. Pfirsichkernöl	93—109·7 (?)	97	94·1—102
46. Mandelöl	93—101·9	97	93·5—96·5
47. Eichelöl	100·7	—	—
48. Hartriegelöl	100·8	—	102·8
49. Arachisöl	87—101	94	95·5—103·4
50. Reisöl	96·4	—	—
51. Kaliforn. Muskatöl . .	94·7	—	—
52. Teesamenöl	88	—	—
53. Strophantusöl	101·6	—	—
54. Pistazienöl	86·8—87·8	—	88·9
55. Haselnußöl	83·2—88·5	87	90·1
56. Telfairiaöl	86·2	—	—
57. Olivenöl	79—91·5	83	86·1—90·2
58. Olivenkernöl	81·8—87·8	—	—
59. Kaffeebohnenöl . . .	79—89·8	—	88·8—90·4
60. Ungnadiaöl	81·5—82	—	86—87
61. Paradiesnußöl	71·6	—	72·33
62. Kapuzinerkressenöl . .	73—74·5	—	—
63. Ricinusöl	82—84·5	83	86·6—93·9
64. Traubenkernöl	94—96·2	—	98·7—99·1
65. Krotonöl	101·7—104·7	—	—
66. Curcasöl	98·3—127 (?)	105	105·05
67. Ochsenklauenöl . . .	65·2—77·6	70	68·4—75·8

Name	Grenzwerte der Jodzahlen der Fette	Mittelwerte der Jodzahlen der Fette	Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren
68. Pferdefußöl	90·3	—	—
69. Eieröl	68·5—73·2	—	72·6—74·6
70. Robbentran	96·5(?)—152·4	142	—
71. Walfischtran	85(?)—140	116	130·3—132
72. Delphintran	99·5	—	—
73. Delphinkinnbackentran	32·8	—	—
74. Menhadentran	147·9—178·8	160	—
75. Sardinentran	100·1—193·2	—	—
76. Stichlingstran	162	—	—
77. Heringstran	123·5—142	—	—
78. Dorschlebertran . . .	135—168·4	150	164·9—170
79. Seyfischtran	123—137	—	—
80. Haifischlebertran . . .	90(?)—138·6	—	—
81. Thunfischtran	155·9	—	—
82. Spermacetiöl	81·3—84	—	88·1
83. Döglingtran	80·4—85	—	—

v. Hübl äußert sich über die Anwendbarkeit seines Verfahrens in folgender Weise:

„Die Jodadditionsmethode ermöglicht es, die Natur eines Fettes zu erkennen; sie gibt ein Kennzeichen für die Reinheit desselben an die Hand und läßt über die qualitative Zusammensetzung einer Mischung einen Schluß zu; ja sie macht zuweilen selbst eine annähernde, quantitative Analyse einer Mischung zweier Fette möglich. Handelt es sich nur um das Erkennen eines Fettes, so wird durch die Jodzahl die entsprechende Gruppe angegeben, und es unterliegt meist keinen Schwierigkeiten, zwischen der geringen Zahl von Gruppengliedern passende Unterscheidungsmittel zu wählen. Jedoch ist zu erwähnen, daß es immerhin möglich und auch wahrscheinlich ist, daß Fettsorten vorkommen, deren Jodzahlen nicht innerhalb der für dieselben Fette angegebenen Grenzen fallen, denn es sind ja diese aus einer nur beschränkten Zahl von Proben abgeleitet. In diesem Falle wird besonders der Zusammenhang der Jodzahl mit dem Schmelzpunkte der freien Fettsäuren einen Anhaltspunkt für die Beurteilung bieten."

„Liegt eine Mischung zweier Fette vor, von welcher ein Bestandteil unbekannt ist, wie dies bei Verfälschungen vorkommt, oder ist die Natur beider fraglich, dann müssen selbstverständlich alle Mittel herangezogen werden, welche geeignet sind, Anhaltspunkte über die Qualität dieser Körper zu gewinnen.

Den ersten Aufschluß gibt auch hier die Jodzahl, weitere Folgerungen erlauben der Schmelzpunkt der Fettsäuren, die Verseifungszahl, die Löslichkeitsverhältnisse und endlich die chemischen Reaktionen."

„Ist die Natur zweier Fette in einer Mischung bekannt, oder ist es gelungen, dieselbe zu erkennen, und gehören beide verschiedenen Gruppen an, so läßt sich aus der Jodzahl ihr gegenseitiges Verhältnis annähernd berechnen. Bezeichnet man mit x den Prozentgehalt eines Fettes in der Mischung, mit y den Prozentgehalt eines anderen Fettes, ist also $x + y = 100$ und kommt dem reinen Fette x die Jodzahl m, dem Fette y die Jodzahl n zu, ist ferner die für die Mischung gefundene Jodzahl $= J$, so ergibt sich:

$$x = \frac{100\,(J - n)}{m - n}.$$

Das Alter des Fettes ist auf die Jodzahl ohne merkbaren Einfluß, solange nicht tief eingreifende Veränderungen in der Zusammensetzung stattgefunden haben. Selbst 15 Jahre alte Proben von Leinöl und Rüböl gaben noch ganz richtige Werte. Ist jedoch ein Öl durch lange Einwirkung von Licht und Luft dickflüssig und stark ranzig geworden, dann gibt es auch viel zu niedrige Zahlen. Ein derartig verändertes Leinöl gab die Zahl 130, ein Baumöl 75. Solche Öle charakterisieren sich durch ihre Löslichkeit in Essigsäure und ihren abnorm hohen Gehalt an freien Säuren."

Die durch den Einfluß von Licht und Luft bewirkten Erniedrigungen der Jodzahl bei Ölen sind verhältnismäßig bedeutend. Ballantyne hat bei einem Leinöl mit der Jodzahl 173·46, nachdem es durch 6 Monate hindurch in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt und dem Sonnenlichte ausgesetzt worden war, eine Jodzahl 172·88, und nach Aufbewahrung in Luft und Licht durch die gleiche Zeit hindurch eine solche von 166·17 gefunden. Bei einem Olivenöle war in 6 Monaten die Jodzahl durch den Einfluß von Luft und Licht von 83·16 auf 78·24 zurückgegangen.

Ähnlich wie bei der Analyse fester Fette wird auch die Jodzahl des flüssigen Anteils der unlöslichen Fettsäuren (s. S. 222) in Zukunft zur Untersuchung der flüssigen Fette verwendet werden können. Es können nämlich zwei Öle dieselbe Jodzahl aufweisen, während die daraus dargestellten, flüssigen Fettsäuren ganz verschiedene Mengen Jod absorbieren können. Dies kann z. B. eintreten, wenn das eine Öl vornehmlich aus Trioleïn, das andere aus Trilinoleïn, Tripalmitin und Tristearin besteht.

Einige Bromzahlen sind in der folgenden Tabelle nach Mc Ilhiney[1]) nebst den v. Hüblschen Jodzahlen und den aus diesen durch Multiplikation mit $\frac{80}{127}$ berechneten Bromzahlen zusammengestellt:

Name	Bromzahl (aufgenommene Brommenge)	Jodzahl, nach v. Hübl	Bromzahl, aus der Jodzahl berechnet
1. Rohes Leinöl, einige Jahre alt .	98·4	166·9	105·2
2. Rohes Leinöl, einige Jahre alt .	99·2	157·3	99·1
3. Rohes Leinöl	116·1	184·2	116·1
4. Gekochtes Leinöl	106·0	180·4	113·7
5. Gekochtes Leinöl	110·8	183·3	115·5
6. Menhadentran	114·5	178·8	112·7
7. Menhadentran	107·3	170·4	107·4
8. Baumwollsamenöl	65·8	—	—

Die Übereinstimmung der Bromzahl mit der Jodzahl ist der vorstehenden Zusammenstellung nach nicht immer eine befriedigende.

Die Berechnung der Jodzahl aus der Bromzahl erfolgt durch Multiplikation der letzteren mit $\frac{127}{80}$.

T. Bruce Warren[1]) will alle Gemengteile eines Gemisches von drei oder vier Ölen noch quantitativ mit Hilfe der Jodzahl ermitteln, indem er sowohl die Jodzahl der Probe selbst als auch die Jodzahl des nach S. 517 erhaltenen, nach der Behandlung mit Chlorschwefel flüssig bleibenden Anteils bestimmt. Die auf die ursprüngliche Substanz bezogene Jodabsorption in Prozenten nennt er die korrigierte Jodzahl des löslichen Anteils des bei der Einwirkung von Chlorschwefel entstehenden Breies.

d) Acetylzahlen der Öle.

Die Acetylzahl gestattet unter den Pflanzenölen namentlich die Erkennung von Ricinusöl, Traubenkernöl[2]) und „oxydierten Ölen“ in Ölgemischen. Außerdem zeichnen sich die Fettsäuren

[1]) Chem. News 1890. 62. 124.
[2]) Mitt. d. k. k. Technolog. Gewerbe-Museums in Wien 1891. 185.

vieler Trane durch verhältnismäßig hohe Acetylzahlen aus. Die folgenden, beiden Tabellen enthalten die Acetylzahlen der Fettsäuren der Pflanzenöle und Trane nach Benedikt und Ulzer,[1]) Weiß[2]) u. a.

Pflanzenöle:

Name	Acetyl-säurezahl	Acetyl-verseifungs-zahl	Acetylzahl der Fettsäuren
1. Leinöl	196·6	205·1	8·5
2. Holzöl	—	—	81·9(?)
3. Hanföl	196·8	204·3	7·5
4. Nußöl	198	205·6	7·6
5. Mohnöl	194·1	207·2	13·1
6. Bilsenkrautsamenöl	—	—	0
7. Sesamöl	192·0	203·5	11·5
8. Cottonöl	195·7	212·3	16·6
9. Rüböl	178·5	184·8	6·3
10. Pfirsichkernöl	196·0	202·4	6·4
11. Mandelöl	196·5	202·3	5·8
12. Arachisöl	193·3	196·7	3·4
13. Olivenöl	197·3	202·0	4·7
14. Olivenkernöl	—	—	22·5
15. Paradiesnußöl	—	—	44·1
16. Mutterkornöl	—	—	75·1
17. Ricinusöl	142·8	296·2	153·4—156
18. Traubenkernöl	—	—	144·5
19. Krotonöl	195·7	212·3	16·6
20. Eieröl	—	—	11·9
21. „Auflösbares Ricinusöl“	184·5	246·7	62·2

Trane:

Fettsäuren aus:	Acetyl-säurezahl	Acetyl-verseifungs-zahl	Acetylzahl
1. Hellbl. Robbentran (Jahrg. 1886)	183·2	217·1	33·9
2. Braunbl. Robbentran „ „	181·7	214·7	33·0
3. Drei Kronentran	183·8	214·9	31·1
4. Thunfischtran (alt)	181·6	204·2	22·6
5. Thunfischtran aus dem Mittelmeer (Jahrg. 1886)	178·9	207·5	28·6

[1]) Monatshefte f. Chemie 1887. 8. 41.
[2]) Der Gerber, No. 359 u. No. 360.

Trane (Fortsetzung):

Fettsäuren aus:	Acetyl-säurezahl	Acetyl-verseifungs-zahl	Acetylzahl
6. Sardellentran	183·6	205 4	21·8
7. Walfischtran (alt)	182·1	205·2	23·1
8. Walfischtran (im Laboratorium durch Ausschmelzen des Specks am Wasserbade erhalten) . . .	191·7	205·5	13·8
9. Walfischtran No. I	199·7	211·3	11·6
10. „ „ II	195·5	212·7	17·2
11. „ „ III	194·7	208·6	13·9
12. „ „ IV	192·5	207·2	14·7
13. Dorschtran No. I	182·2	224·9	42·7
14. „ „ II	190·8	241·7	50·9
15. „ „ III	178·5	219·6	41·1
16. Haakjärrings-Lebertran (Bergen)	135·7	202·0	66·3

e) Temperaturerhöhung mit konzentrierter Schwefelsäure.

Maumené fand, daß sich die trocknenden Öle beim Mischen mit Schwefelsäure weit stärker erhitzen als die nicht trocknenden. Weitere Versuche über diesen Gegenstand sind von Fehling, Casselmann,[1]) Allen[2]) und anderen angestellt worden. Man erhält vergleichbare Resultate, wenn man stets genau unter denselben Bedingungen operiert, also stets Schwefelsäure von genau derselben Konzentration anwendet, welche man vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt, bei derselben Temperatur und in demselben Gefäß, welches man am besten mit einem schlechten Wärmeleiter umgibt, arbeitet.

Nach Maumené[3]) gibt auf 320° C. erhitzte und sofort nach dem vollständigen Erkalten verwendete Schwefelsäure ganz andere Wärmeentwicklungen als die nicht erhitzte Säure (vergl. Leinöl).

Da nach Lunge und Naef Schwefelsäure von 96 und 99 % nahezu dieselbe Dichte besitzen, und verdünntere Säure weitaus geringere Temperaturerhöhungen gibt als konzentriertere, so soll man nach Archbutt die zur Maumenéschen Probe zu verwendende Schwefelsäure nicht nur durch die Dichtebestimmung, sondern auch durch Titration auf ihren Gehalt prüfen.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 484.
[2]) Moniteur scient. 14. 725.
[3]) Compt. rend. 92. 721.

Man kann die Probe zweckmäßig nach Archbutt wie folgt ausführen:

50 g Öl werden in ein Becherglas von 100 ccm Inhalt gebracht, und dieses zusammen mit der Schwefelsäureflasche in ein geräumiges, mit Wasser gefülltes Gefäß gestellt, bis beide Flüssigkeiten auf dieselbe Temperatur gebracht sind, welche nicht weit von 20° C. liegen soll. Der Becher mit dem Öl wird dann abgewischt und in Baumwolle gestellt, welche sich in einem größeren Becherglase oder in einer Trommel aus Pappendeckel befindet.

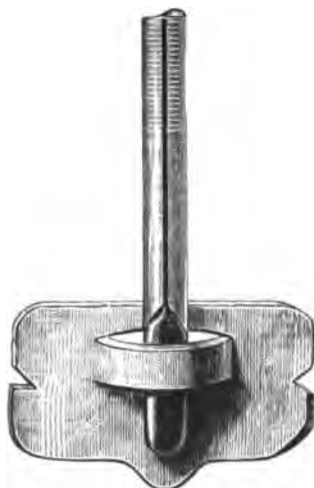


Fig. 61.

Man senkt das Thermometer ein, notiert die Temperatur, mißt 10 ccm Schwefelsäure mittels einer Pipette ab, läßt sie in der Zeit von ca. 1 Minute in das Öl unter Umrühren mit dem Thermometer einfließen und rührt, bis die Temperatur nicht mehr steigt. Allen steckt das Thermometer durch eine dünne, geschlitzte Zinnplatte (Fig. 61) und rührt durch Drehen des Thermometers zwischen Daumen und Zeigefinger. Das Maximum der Temperatur, welches sich 1—2 Minuten erhält, wird notiert.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der von verschiedenen Experimentatoren bei Ausführung der Maumené-schen Probe erhaltenen Temperaturerhöhungen:

Öl	Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure in ° C.						
	Maumené	Baynes	Dobb	Archbutt	Allen	De Negri u. Fabris	Verschiedene Experimentatoren
1. Leinöl	103	104—124	—	—	104—111	122—126	—
2. Cedernußöl	—	—	—	—	—	—	98
3. Hanföl	98	—	—	—	—	95—99	—
4. Nußöl	101	—	—	—	—	96	—
5. Mohnöl	74	—	—	86—88	—	87—88·5	—
6. Nigeröl	—	82	—	—	81	—	—
7. Sonnenblumenöl	—	—	—	—	—	72—75	67·5
8. Madiaöl	—	—	—	—	—	96—101	—
9. Nachtviolenöl	—	—	—	—	—	—	125
10. Leindotteröl	—	—	—	—	—	117	—
11. Sojabohnenöl	—	—	—	—	—	59—61	61
12. Maisöl	—	—	—	81·6	—	86	56(?)-82
13. Kapoköl	—	—	—	—	—	95	—
14. Cottonöl, roh	—	84	61	70	67—69	50 (?)—70	—
15. Cottonöl, raff.	—	77	—	75—76	74—75	50(?)-53(?)	80-90(?)
16. Sesamöl	68	—	—	65	—	63—64	—
17. Bucheckernöl	65	—	—	—	—	63—65	—
18. Gartenkressenöl	—	—	—	—	—	92—95	—
19. Schwarzsenföl	—	—	—	—	—	42—43	44
20. Weißsenföl	—	—	—	—	—	44—45	—
21. Rüböle	57—58	60—92 (?)	54—60	55—64	51—60	49—51	—
22. Rettigöl	—	—	—	—	—	51	—
23. Kirschkernöl	—	—	—	—	—	45	—
24. Kirschlorbeeröl	—	—	—	—	—	44·5	—
25. Pflaumenkernöl	—	—	—	—	—	44—45	—
26. Aprikosenkernöl	—	—	—	—	—	42—46	46
27. Pfirsichkernöl	—	—	—	—	—	42—43	—
28. Mandelöl	52—54	—	—	—	—	51—53	53
29. Eichelöl	—	—	—	—	—	—	60
30. Erdnußöl	67	—	—	47—60	—	45·5—51	44
31. Hartriegelöl	—	—	—	—	—	52	—
32. Kaliforn. Muskatöl	—	—	—	—	—	—	77
33. Haselnußöl	—	—	—	—	—	35—36	38
34. Pistazienöl	—	—	—	—	—	44·5—45	—
35. Olivenöl	42	40	39—43	41—45	41—43	32—37	—
36. Kaffeebohnenöl	—	—	—	—	—	53—55	—
37. Ricinusöl	47	—	—	46	—	46—47	—
38. Traubenkernöl	—	—	—	—	—	52—54	—
39. Ochsenklauenöl	—	—	—	43	—	—	51—58
40. Pferdeklauenöl	51	—	—	—	—	—	—
41. Specköl	—	—	—	—	41	—	—

Öl	Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure in ° C.						
	Maumené	Baynes	Dobb	Archbutt	Allen	De Negri u. Fabris	Verschiedene Experimentatoren
42. Talgöl	41—44	—	—	—	—	—	—
43. Kokosnuß-Oleïn	—	—	—	—	26—27	—	—
44. Robbentran	—	—	—	—	92	—	—
45. Walfischtran, aus dem Norden	—	—	—	—	91	—	—
46. Walfischtran, aus dem Süden	—	—	85—86	92	—	—	—
47. Afrikan. Fischöl	—	—	156	—	—	—	—
48. Delphintran	—	—	—	42	41—47	—	—
49. Meerschweintran	—	—	—	—	50	—	—
50. Menhadentran	—	—	—	123—128	126	—	—
51. Dorschlebertran	102—103	116	—	—	113	—	—
52. Haifischlebertran	—	—	—	—	90	—	—
53. Spermacetiöl	—	—	—	51	45—57	—	—
54. Döglingtran	—	—	—	42	41—47	—	—
55. Ölsäure	—	—	—	37·5	38·5	—	—

Bei Ölen, welche sich sehr stark erhitzen, vermischt Maumené mit Olivenöl, Bishop und auch Ellis[1]) mit Mineralöl. Die Temperaturerhöhung wird auf das unvermischte Öl in folgender, allerdings nicht ganz richtiger Weise umgerechnet. Nach Bishop erhitzt sich eine Mischung von 10 g Lebertran und 10 g Mineralöl mit 20 g Schwefelsäure um 67° C. 20 g Mineralöl allein erhitzen sich um 14° C. Somit ist die „wirkliche Erhitzung" des Lebertranes 2 (67 — 14) = 106° C.

Bishop untersuchte in der angegebenen Weise noch folgende Öle:

	Wirkliche Erhitzung
Lebertran, farblos	100° C.
„ blond	102° „
„ braun	102·5° C.
Erdnußöl	66° C.
Mischung von {80 T. blondem Lebertran / 20 „ Erdnußöl}	97° „
Mineralöl	14° „

Jean[2]) hat zur Ausführung der Maumenéschen Probe einen eigenen Apparat, das Thermeläometer (Fig. 62), konstruiert.

[1]) Journ. Pharm. Chem. 20. 302; Journ. Soc. Chem. Ind. 1886. 150. 361.
[2]) Chem.-Ztg. Rep. 1889. 306.

Der Ölbehälter *A* hat 4 cm Durchmesser, 6 cm Höhe und ist bei 15 ccm mit einer Marke versehen. In den Säurebehälter *B* ist der Stopfen *D* eingeschliffen, an diesen ist ein Rohr angeschmolzen, an welches ein Kautschukschlauch angesetzt wird. Eine Metallarmatur trägt gleichzeitig *B* und das Thermometer. Man bringt 15 ccm vorher auf 40°—50° C. erwärmtes Öl nach *A* und 5 ccm Schwefelsäure von 65° Bé nach *B*, stellt *B* in *A* ein und rührt gleichzeitig mit dem durch die Armatur verbundenen Säurebehälter und Thermometer, bis die Temperatur genau 30° C. ist. Dann stellt man den Apparat in den mit Filz gefütterten Messingbehälter *E* ein, treibt die Säure von *B* nach *A*, indem man in den Kautschukschlauch bläst, und rührt, bis die Temperatur ihr Maximum erreicht hat. Man kann sich ein für allemal eine Tabelle für die echten Öle entwerfen. Bei alten Ölen, welche andere Zahlen liefern, wird der „Erhitzungsgrad“ der Fettsäuren und zwar bei einer Anfangstemperatur von 30° C. bestimmt. Trocknende Öle werden mit 5 ccm Mineralöl gemischt.



Fig. 62.

Jean fand derart folgende Erhitzungsgrade:

		Fettsäuren
Olivenöl	41·5° C.	45° C.
Leinöl	61° „	109° „
Kolzaöl, franz. . .	37° „	44° „
„ , indisch . .	37° „	44° „

Richmond[1]) bedient sich zur Ausführung der Maumenéschen Probe eines Kalorimeters, welches er in der Weise herstellt, daß er ein kleines, hohes Becherglas mittels eines Korkringes in ein größeres Becherglas einsetzt, welches in einem mit Baumwolle ausgefütterten Zinkgefäße steht. Der Wärmewert dieses Apparates wird durch einen besonderen Versuch bestimmt. Schwefelsäure von 92—100 % (Schwefelsäuregehalt) ergab nach seinen Angaben bei den Ölen Temperaturerhöhungen, welche innerhalb dieser Grenzen der Stärke der angewandten Schwefelsäure direkt proportional sind.

Thomson und Ballantyne[2]) schlugen vor, die Temperatur-

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 300; nach Anal. 20. 58.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 234.

erhöhung, welche 50 g des Öles mit 10 ccm Schwefelsäure liefern, und diejenige, welche 50 g Wasser unter denselben Bedingungen geben, zu ermitteln, und das Verhältnis „Temperaturerhöhung des Öles : Temperaturerhöhung des Wassers" zu bilden. Wenn man diesen Vorgang einhält, erhält man natürlich beim Arbeiten mit Schwefelsäuren verschiedener Stärke weitaus geringere Unterschiede.

Die Ergebnisse der Untersuchungen Thomsons und Ballantynes und derjenigen Jenkins[1]) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher die Quotienten, erhalten durch Division der Temperaturerhöhungen der Öle durch die Temperaturerhöhung des Wassers, mit 100 multipliziert wurden.

Name	$\frac{\text{Temperaturerhöhung des Öles}}{\text{Temperaturerhöhung des Wassers}} \times 100$	
	Thomson und Ballantyne	Jenkins
Leinöl	320—349	313
Holzöl	—	372
Baumwollsamenöl	163—170	—
Rüböl	125—144	130
Arachisöl	105—137	—
Olivenöl	89—94	94
Gekochtes Leinöl	—	248
Geblasenes Cottonöl	—	164
Geblasenes Rüböl	—	153
Ricinusöl	89	105
Ochsenklauenöl	—	87
Robbentran	212—229	278
Walfischtran	157	—
Menhadentran	306	—
Dorschlebertran	243—272	—
Spermacetiöl	100	—
Döglingtran	93	103

C. A. Mitchell[2]) hat für die Ausführung der Maumenéschen Probe das folgende Verfahren ausgearbeitet:

2 g Öl oder dessen Fettsäuren werden in einer von einem Vakuum umgebenen Glasröhre abgewogen, 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff zugegeben und die Temperatur abgelesen. Hierauf

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1897. 194.
[2]) The Analyst 1901. 169.

werden 2 ccm Schwefelsäure zugefügt, wonach mit einem in $^1/_{10}$-Grade geteilten Thermometer gerührt und das Temperaturmaximum abgelesen wird. Kurz vor dem Ende der Reaktion steigt das sulfierte Produkt an die Oberfläche.

Bei Durchführung dieses Verfahrens hat sich gezeigt:

1. Daß die Maumenésche Probe mit den Fettsäuren von nicht oxydierten Ölen ausgeführt Resultate liefert, welche in direktem Verhältnis zu den Resultaten des später beschriebenen Bromtests stehen; Ricinusöl und anscheinend auch Butter und animalische Fette, welche überhitzt worden waren, bilden jedoch eine Ausnahme von dieser Regel.
2. Daß dieses Verhältnis auch für die Neutralfette zutrifft.
3. Daß die Stärke der Schwefelsäure von sehr großem Einfluß auf das Versuchsergebnis ist, und
4. Daß diese Prüfung eventuell für die Bestimmung des Oxydationsgrades von Ölen verwendbar ist.

Früher haben auch Thomson und Ballantyne und auch Archbutt gezeigt, daß die Temperaturerhöhung der Öle beim Vermischen mit Schwefelsäure nach Maumené beträchtlich zunimmt, wenn man die Öle eine Zeitlang der Einwirkung von Luft und Licht aussetzt.

Die folgende Zusammenstellung gibt ein Bild von der Beeinflussung der Temperaturerhöhung vor und nach der Einwirkung von Luft und Licht:

	Temperaturerhöhung des Originals:	Temperaturerhöhung des Öles, nachdem dasselbe längere Zeit der Einwirkung von Luft und Licht ausgesetzt war:
Olivenöl	44 °C.	67 °C.
Ricinusöl	73 "	78·5 "
Rüböl	61·5 "	72·5 "
Baumwollsamenöl	75·5 "	100 "
Arachisöl	73·5 "	90 "
Leinöl	113·5 "	131 "

Ein gewisser Parallelismus zwischen den Temperaturerhöhungen nach Maumené und der v. Hüblschen Jodzahl ist zumeist nicht zu verkennen.

Die Maumenésche Probe wird in vielen Fällen dazu dienen können, die Reinheit eines Öles zu konstatieren, oder den Grad der Trockenfähigkeit zu beurtheilen (s. Leinöl).

f) Erhitzung beim Vermischen mit Chlorschwefel.

Fawsitt[1]) vermischt statt mit Schwefelsäure mit Chlorschwefel. Die Probe wird unter Anwendung von 30 g Öl in derselben Weise wie die Maumenésche ausgeführt. Der Chlorschwefel (S_2Cl_2) soll hell sein, indem dunkler gefärbter Schwefeldichlorid (SCl_2) enthält, er darf keine unter 130° C. destillierenden Anteile enthalten und bei der Destillation nicht mehr als 20 % bei 130° C. nicht flüchtigen Rückstand hinterlassen. Der Versuch ist nur für Ricinusöl schwer durchzuführen, weil dieses zu zäh ist.

g) Erhitzung beim Bromieren der Öle.

O. Hehner und C. A. Mitchell[2]) haben konstatiert, daß die Temperaturerhöhungen, welche beim Zusammenbringen von Brom mit fetten Ölen auftreten, in geradem Verhältnis zu den Jodzahlen der Öle stehen.

Sie verfahren zur Ermittlung dieser Temperaturerhöhung in der folgenden Weise:

In einem mit Vakuummantel versehenen Gläschen, welches Wärmeverluste bis auf ein Minimum beschränkt, wird 1 g Öl, gelöst in 10 ccm Chloroform, mit 1 ccm Brom zusammengebracht, und die auftretende Temperaturerhöhung sofort an einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer abgelesen.

Für Fettsäuren findet an Stelle des Chloroforms als Lösungsmittel Eisessig Verwendung.

Die v. Hüblsche Jodzahl berechnen Hehner und Mitchell durch Multiplikation der in Celsiusgraden ausgedrückten Temperaturerhöhung mit 5·5. Diese Konstante gilt jedoch nur für die Arbeitsweise nach Hehner und Mitchell. Jenkins[3]) benutzt den Faktor 5·7, und nach Archbutt[4]) ist dieser Faktor nicht ganz konstant. Nach Jenkins schwanken die mit dieser Methode erhaltenen Werte nicht unbeträchtlich, und die aus den Zahlen berechneten v. Hüblschen Jodzahlen zeigen Abweichungen, welche weit über die gewöhnlichen Fehlergrenzen gehen. Die aus den Versuchsergebnissen von Hehner und Mitchell berechneten Jodzahlen zeigen gegenüber den v. Hüblschen Jodzahlen meist Differenzen von 1—3 Einheiten; in drei Fällen betrugen diese Diffe-

---

[1]) Mon. scient. 1888. 381; Girard, Mon. scient. 1889. 947.
[2]) Chem.-Ztg. 1895. 1186.
[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1897. 193.
[4]) ibid. 1897. 309.

renzen 12—20 Einheiten. Von Archbutt wird das Hehner und Mitchellsche Verfahren empfohlen. Der Genannte schlägt vor, von heftig reagierenden Ölen nur 0·5 g Substanz zu nehmen und das Resultat zu verdoppeln und bei festen Fetten bei Verwendung von 2 g Substanz das Resultat zu halbieren.

Wiley[1]) hat vorgeschlagen, bei der Bestimmung der „thermometrischen Bromzahl" das Brom in Form einer Lösung in Cloroform anzuwenden, und Gill und Hatch[2]) lösen sowohl das Fett als auch das Brom in Tetrachlorkohlenstoff. Die Bestimmung der thermometrischen Bromzahl wird öfter in England und Amerika vorgenommen, in Deutschland und Österreich konnte sie sich jedoch nicht einbürgern.

Hehner und Mitchell[3]) haben auch die quantitative Bestimmung der in Eisessig unlöslichen Bromprodukte der Fettsäuren der Öle und der Öle selbst zur Unterscheidung herangezogen. Sie geben für die Fettsäuren die folgende Vorschrift:

Man löst 0·2—0·3 g der Fettsäuren in 10 ccm Eisessig und kühlt auf 5° C. ab. Hierauf fügt man Brom bis zur Färbung hinzu, läßt 3 Stunden stehen und filtriert. Der Niederschlag wird mit gekühltem Eisessig, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Leinölfettsäuren geben im Durchschnitte 21 % unlösliches Bromprodukt, Rübölfettsäuren 3·6 % und Lebertranfettsäuren 18 %. Mandelöl-, Cottonöl- und Mohnölfettsäuren geben keinen oder nur einen minimalen Niederschlag.

Zur Bromierung der Fette verfährt man wie folgt: Man löst 1—2 g Öl in 40 ccm Äther, setzt etwas Eisessig hinzu, kühlt ab, fügt Brom zu und kühlt über Nacht in Eis. Der Niederschlag wird abgesaugt, viermal mit je 10 ccm Äther von 0° C. gewaschen und getrocknet. Reines Leinöl liefert 23·8—25·8 % Niederschlag. Nußöl und Maisöl geben kein unlösliches Bromprodukt. Rüböl liefert 0·9 %, Lebertran 42·9 %, Kabeljauöl 35·5 %, Haifischtran 22 % und Waltran 25 % unlösliches Bromprodukt.

h) Gewichtszunahme durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft.

Die Gewichtszunahme durch Sauerstoffaufnahme sehr dünner Ölschichten aus der Luft ist bei den trocknenden Ölen eine bedeutend größere als bei den nichttrocknenden. Sie kann, nach

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1896. 384.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1899. 27.
[3]) The Analyst 23. 1898. 310.

Weger (s. S. 527) ausgeführt, gleichfalls bei der Untersuchung von flüssigen Fetten wertvolle Anhaltspunkte liefern. Über die Gewichtszunahme verschiedener Öle nach dem genannten Verfahren vergl. S. 528.

i) Die Elaïdinreaktion.

Die Elaïdinprobe (S. 515) kann, insofern die Zeiten gemessen werden, in welchen ein bestimmter Grad des Erstarrens eintritt, ebenfalls zu den quantitativen, chemischen Reaktionen gerechnet werden. „Will man aber bei dieser Prüfungsmethode Unterschiede bezüglich der Zeit der Elaïdinbildung, Konsistenz, Farbe der Masse und dergl. mit in Rechnung ziehen, so ist man den gröbsten Täuschungen ausgesetzt. Die Entwickelungsart der salpetrigen Säure, die Innigkeit der Mischung mit dem Fette, die Form des Gefäßes, besonders aber die Temperaturen bedingen oft die seltsamsten Erscheinungen. Auch ist zu berücksichtigen, daß das Alter des Öles sowie die Art seiner Aufbewahrung einen ganz bedeutenden Einfluß ausüben.“ (v. Hübl.)

Gintl[1]) hat beispielsweise gezeigt, daß 14 Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetztes Olivenöl die Elaïdinprobe nicht gibt.

II. Qualitative Reaktionen.

Eine sehr ausführliche Zusammenstellung der älteren Methoden zur qualitativen Analyse der Öle findet sich in dem Werke: „Die Fette. Nach Theod. Chateau bearbeitet von Dr. Hugo Hartmann. Leipzig. Wolfgang Gerhardt. 1864.“ Es ist schon mehrmals darauf hingewiesen worden, daß die qualitativen Reaktionen in der Mehrzahl der Fälle sehr unzuverlässig sind; man wird deshalb gut tun, sie womöglich nur zur Bestätigung der auf anderem Wege gewonnenen Resultate zu verwenden, mit Ausnahme einiger, welche im speziellen Teile für jeden Fall besonders angeführt sind. Die Farbenreaktionen dürften übrigens weit zuverlässigere Resultate geben, wenn man die durch Behandlung mit den Reagentien hervorgerufenen Färbungen spektralanalytisch untersuchen würde, da man dann gewiß häufig sehr charakteristische Absorptionsspektren erhielte.

Heydenreich wendete 1848 zuerst konzentrierte Schwefelsäure zur Unterscheidung der Öle an. Penot beobachtete die Farbenunterschiede, welche sich bei der Behandlung der Öle

---

[1]) Chem.-Ztg. 1888. 12. 1641.

mit einer mit Kaliumbichromat gesättigten Schwefelsäure zeigen, Behrens benutzte Salpeterschwefelsäure, Crace-Calvert sirupöse Phosphorsäure und Königswasser, Fauré (1839) Chlorgas und Ammoniak, Hauchecour-Yvetot empfahl im Wasserstoffhyperoxyd ein Mittel zur Unterscheidung der Öle.

Flückiger[1]) verdünnt die Öle, bevor er sie mit Schwefelsäure auf ihre Farbenreaktion prüft, zuerst mit Schwefelkohlenstoff, weil sonst beim Vermischen mit Schwefelsäure Wärmeentwicklung eintritt, wodurch das Eintreten der charakteristischen Reaktion verhindert werden kann. Schwefelkohlenstoff eignet sich dazu besonders gut, weil er sich mit Schwefelsäure nicht erwärmt. Als Beispiele werden die Reaktionen des Ricinusöles, Sesamöles und Lebertranes angeführt.

Crace-Calvert hat die Farbenveränderungen angegeben, welche die Öle bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure von bestimmten Konzentrationen, mit Phosphorsäure und mit Königswasser erleiden. Ferner werden die Veränderungen in Farbe und Konsistenz beobachtet, welche beim Kochen des frischen oder des mit Salpetersäure oder Königswasser behandelten Öles mit Natronlauge eintreten.

Glaeßner[2]) hat ein Schema zur Unterscheidung der fetten Öle gegeben, in welchem neben Farbenreaktionen auch physikalische Eigenschaften der Öle berücksichtigt werden. Als Reagentien werden Kalilauge, rote, rauchende Salpetersäure und konzentrierte Schwefelsäure angewendet.

Wie früher bereits erwähnt, müssen die Ergebnisse der Farbenreaktionen mit Vorsicht aufgenommen werden. Der Grund hierfür liegt einerseits darin, daß die kleinsten Mengen von fremden Körpern, wie Eiweißkörper, Cholesterin, Phytosterin etc. den Verlauf dieser Reaktionen beeinflussen, andererseits auch darin, daß diese Reaktionen, da sie größtenteils an die Gegenwart äußerst gringer Mengen bestimmter Verunreinigungen geknüpft sind, bei raffinierten Ölen und Fetten ganz anders ausfallen, wie bei nicht gereinigten Produkten.

Lewkowitsch[3]) hat die Farbenreaktionen, welche konzentrierte Schwefelsäure, Chlorgas, sirupöse Phosphorsäure und Phosphormolybdänsäure (Welmans' Reaktion, s. S. 535) mit Ölen geben, genau studiert und gefunden, daß konzentrierte Schwefelsäure bestenfalls zur Erkennung von trocknenden Ölen dienen

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 235.
[2]) Arch. d. Pharm. 149. 201.
[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1894. 617.

kann, nicht trocknende und schwach trocknende Öle dadurch jedoch kaum unterscheidbar sein werden. Je trocknender ein Öl ist, eine desto dunklere Färbung tritt beim Zusatze von Schwefelsäure, von welcher etwa zwei Tropfen in zirka 20 Tropfen Öl eingerührt werden, ein. Die mit Schwefelkohlenstoff verdünnten Öle geben keine besseren Resultate.

Für Lebertrane sind die blauen und roten Färbungen charakteristisch; es zeigen jedoch oftmals auch andere Trane ähnliche Färbungen. Die Trane werden zur Ausführung dieser Reaktion zweckmäßig in Schwefelkohlenstoff gelöst.

Chlorgas kann nicht als ein Gruppenreagens für Öle von Seetieren angesehen werden, da die auftretende Färbung sehr von der größeren oder geringeren Reinheit des Fettes abhängig ist.

Phosphorsäure scheint nur Verunreinigungen, die durch Raffination entfernbar sind, oder Produkte der Oxydation anzuzeigen.

Die Welmanssche Reaktion[1]) mit Phosphormolybdänsäure (s. S. 535), unter welcher das Auftreten einer smaragdgrünen Färbung beim Auflösen von 1 g Öl in 5 ccm Chloroform und Durchschütteln mit 2 ccm einer Lösung von Phosphormolybdänsäure verstanden ist, ist nach Lewkowitsch ebenfalls nicht nur für Pflanzenöle charakteristisch.

Nach ihm und anderen kann ranziges Schweineschmalz bei der Welmansschen Probe ähnliche Farbenreaktionen wie Pflanzenöle geben, und Harzöl und Mineralöle geben bei derselben dunkle Färbungen, während nach Welmans mit Hilfe der Phosphormolybdänsäurereaktion Pflanzenöle von tierischen Fetten mit Ausnahme von Lebertran zu unterscheiden sein sollen.

Von den Spezialfarbenreaktionen auf einzelne Öle seien die Bechische Reaktion, die Salpetersäurereaktion und die Halphensche Reaktion für das Cottonöl und die Baudouinsche Reaktion für das Sesamöl mit den bei diesen Ölen angeführten Vorbehalten empfohlen.

---

1) Pharm. Ztg. 1891. 36. 798.

XI.

Untersuchung der festen Fette und Wachsarten.

Zur Unterscheidung der einzelnen festen Fette und Wachsarten voneinander und zur Unterscheidung von Gemischen bieten außer den äußeren Eigenschaften, wie Farbe, Konsistenz, Grad der Durchsichtigkeit u. s. w. die meisten Anhaltspunkte:

1. Das spezifische Gewicht.
2. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt des Fettes.
3. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt der daraus abgeschiedenen Fettsäuren.
4. Das refraktometrische Verhalten.
5. Die Löslichkeitsverhältnisse.
6. Die Hehnersche Zahl.
7. Die Reichert-Meißlsche Zahl.
8. Die Verseifungszahl.
9. Die Jodzahl.

Auch die Bestimmung der inneren Jodzahl, die Untersuchung des unverseifbaren Anteiles, das qualitative Verhalten bei der Verseifung etc. geben oft wertvolle Aufschlüsse.

Viele butterartige oder feste Fette lassen sich durch Abpressen bei gewöhnlicher Temperatur oder mäßiger Wärme in ein Öl und ein festes Fett von höherem Schmelzpunkte als das ursprüngliche trennen, die Untersuchung der beiden Anteile läßt dann häufig ein weit sichereres Urteil über Verfälschungen zu (siehe z. B. Rindertalg).

Die Auffindung von Tierfetten zugemischten Pflanzenfetten gelingt nach den S. 530 ff. beschriebenen Methoden.

Benedikt und Hazura[1]) konnten aus den Oxydationsprodukten der flüssigen Palmölfettsäuren 0·6 %, aus Kakaobutter 0·5 % Sativinsäure erhalten. Man verwendet zur Prüfung der festen Fette auf Linolsäure nach Benedikt und Hazura 50 g der flüssigen Fettsäuren, oxydiert dieselben mit Permanganat nach S. 165, fällt die Oxydationsprodukte durch Ansäuern, wäscht, trocknet, extrahiert mit Äther und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus. Eine Trübung der Filtrate ist noch kein Beweis für die Anwesenheit von Sativinsäure, indem eine solche von einer kleinen Menge in den klumpigen Niederschlägen zurückgehaltener Seife herrühren kann. Setzt man zu deren Zersetzung dem zur Auskochung verwendeten Wasser einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu, so geht auch etwas Dioxystearinsäure in Lösung, welche man jedoch durch Schmelzpunkt und Kristallform leicht von der Sativinsäure unterscheiden kann.

1. Spezifische Gewichte der festen Fette und Wachsarten.

Die Angaben über die spezifischen Gewichte der Fette schwanken ziemlich beträchtlich. Die folgende Tabelle enthält Grenzwerte und Mittelwerte der spezifischen Gewichte der festen Fette bei 15° C. und 98°—100° C. In der Rubrik Mittelwerte wurde wieder nicht das arithmetische Mittel, sondern die am äufigsten vorkommende Zahl, oder die wahrscheinlichste Zahl eingesetzt.

Name	Grenzwerte der spez. Gew. bei 15° C.	Mittelwerte der spez. Gew. bei 15° C.	Grenzwerte der spez. Gew. bei 98°—100° C.[2])
1. Palmöl	0·945—0·947	—	0·8600
2. Palmkernöl	0·952—0·955	—	0·867
3. Kokosöl	—	—	0·870; 0·8736 *
4. Kakaobutter	0·945—0·976	0·952	0·858; 0·8577 *
5. Muskatbutter	0·945—0·996	0·965	0·898 *
6. Myrikawachs	1·000—1·0135	—	0·875 *
7. Chinesischer Talg	0·9182—0·9217	—	—
8. Malabartalg	0·915—0·916	—	0·890—0·8907 **
9. Kokumbutter	0·9552	—	0·8574; 0·8889 **

[1]) Monatshefte f. Chemie 1889. 10. 353.

[2]) Die mit * bezeichneten Angaben sind auf Wasser von 15·5° C. bezogen, die mit ** bezeichneten auf Wasser von 100° C.

Name	Grenzwerte der spez. Gew. bei 15° C.	Mittelwerte der spez. Gew. bei 15° C.	Grenzwerte der spez. Gew. bei 98°—100° C.
10. Mkanifett	0·9298	—	0·8606
11. Sheabutter	0·9175—0·955 (?)	—	0·859*
12. Illipetalg	0·9175	—	0·8944—0·8981**
13. Japanwachs	0·963—0·993 (?)	0·975	0·8755*
14. Akeeöl	—	—	0·859
15. Makassaröl	0·924—0·942	—	—
16. Lorbeerfett	0·9332	—	—
17. Karapafett	0·912	—	—
18. Butter	0·926—0·940	0·938	0·901—0·914**
19. Rindertalg	0·925—0·952	0·936	0·860—0·861; 0·863*
20. Hammeltalg	0·937—0·961 (?)	0·940	0·858
21. Hirschtalg	0·9615—0·9670	—	—
22. Rehfett	0·9659	—	—
23. Elchfett	0·9625	—	—
24. Gemsenfett	0·9697	—	—
25. Schweinefett	0·931—0·938	0·935	0·861—0·8614
26. Wildschweinfett	0·9424	—	—
27. Rindermark	0·9311—0·938	—	—
28. Pferdefett	0·9189	—	0·861
29. Gänsefett	0·9227—0·9274	0·927	—
30. Wildgansfett	0·9158	—	—
31. Hühnerfett	0·9241	—	—
32. Auerhahnfett	0·9296	—	—
33. Truthahnfett	0·9220	—	—
34. Hundefett	0·9229—0·9230	—	—
35. Fuchsfett	0·9412	—	—
36. Katzenfett	0·9304	—	—
37. Wildkatzenfett	0·9304	—	—
38. Edelmarderfett	0·9345	—	—
39. Hasenfett	0·9288—0·9397	—	—
40. Hauskaninchenfett	0·9342	—	—
41. Wildkaninchenfett	0·9345—0·9435	—	—
42. Dachsfett	0·9226	—	—
43. Carnaubawachs	0·990—0·999	—	0·8422*
44. Pisangwachs	0·903—0·970	—	—
45. Godangwachs	1·015	—	—
46. Okubawachs	0·920	—	—
47. Wollfett (gereinigt)	0·973	—	0·9017*
48. Bienenwachs	0·956—0·975	0·960	0·818—0·827*
49. Insektenwachs	0·926 (?)—0·970	—	0·810*
50. Walrat	0·905 (?)—0·960	—	0·8086*

Die spez. Gewichte derjenigen Fette, welche Glyceride niederer Fettsäuren enthalten, sind im allgemeinen ein wenig höher, als diejenigen der Fette, welche keine solchen Glyceride enthalten.

Aus den S. 114 angeführten Gründen ist es oft zweckmäßig, die spezifischen Gewichte der festen Fette im geschmolzenen Zustande zu vergleichen.

Allen hat die spezifischen Gewichte geschmolzener Fette bei zwei weit auseinander liegenden Temperaturen bestimmt und daraus die Differenz für je 1° C. berechnet, mit Hülfe welcher man jede bei einer anderen als der Normaltemperatur gemachte Ablesung auf diese beziehen kann. Aus der Korrektur für 1° C. kann man ferner nach S. 111 den Ausdehnungskoeffizienten berechnen.

Spezifische Gewichte geschmolzener Fette bei 40°—90° C. und bei 98°—99° C. Nach Allen.

Name des Fettes	Temperatur in ° C.	Spez. Gew. Wasser von 15·5° C. = 1	Temperatur in ° C.	Spez. Gew. Wasser von 15·5° C. = 1	Differenz für 1° C.
Palmöl	50	0·8930	98	0·8586	0·000717
Kakaobutter	50	0·8921	98	0·8577	0·000717
Japanwachs	60	0·9018	98	0·8755	0·000692
Talg	50	0·8950	98	0·8626	0·000675
Schweineschmalz	40	0·8985	98	0·8608	0·000650
Oleomargarin	40	0·8982	98	0·8592	0·000672
Butterfett	40	0·9041	99	0·8677	0·000617
Kokosnußöl	40	0·9115	99	0·8736	0·000642
Palmkernöl	40	0·9119	99	0·8731	0·000657
Spermacet	60	0·8358	98	0·8086	0·000716
Bienenwachs	80	0·8356	98	0·8221	0·000750
Carnaubawachs	90	0·8500	98	0·8422	0·000975
Stearin des Handels	60	0·8590	98	0·8305	0·000750
Ceresin	60	0·7805	98	0·7530	0·000724

2. Die Schmelz- und Erstarrungspunkte der festen Fette.

Die Schmelz- und Erstarrungspunkte der einzelnen Fette werden sehr verschieden angegeben, was in der wechselnden Beschaffenheit der Fette, in den Unregelmäßigkeiten beim Schmelzen und Erstarren und in der Anwendung verschiedener Methoden seinen Grund hat. (Vergl. S. 118 ff.)

Die folgende Tabelle (S. 562 u. 563) enthält die Schmelz- und Erstarrungspunkte der wichtigsten, festen Fette und Wachsarten nach Wimmel,[1]) Rüdorff,[2]) Thörner[3]) u. a.

[1]) Wagners Jahresbericht 1868. 718 u. 1871. 854.
[2]) Poggendorfs Annalen 145. 286.
[3]) Chem.-Ztg. 1894. 18. 1154.

Fette:

Name	Wimmel			Rüdorff			Thörner[1]		Verschiedene Experimentatoren	
	Schmilzt bei ° C.	Trübt sich bei ° C.	Erwärmt sich dabei auf ° C.	Schmilzt bei ° C.	Erstarrt bei ° C.	Die Temperatur steigt beim Erstarren auf ° C.	Schmelzpunkt ° C.	Erstarrungspunkt ° C.	Schmelzpunkt ° C.	Erstarrungspunkt ° C.
1. Palmöl	30—42	21—38	21·5—39·5	—	—	—	36—37	—	—	—
2. Palmkernöl	—	—	—	—	—	—	25—26	—	23—28	20·5
3. Kokosnußöl	24·5	20—20·5	22—23	—	—	—	23—24	22—23	20—28	14—23
4. Kakaobutter	34—35·5	20·5	27—29·5	33·5	—	27·3	32—33	23	29—35·5	21·5—23
5. Muskatbutter	43·5—44	33	41·5—42	47—48	—	41·7—41·8	—	—	38·5—51	—
6. Myrikawachs	—	—	—	—	—	—	—	—	40·5—44	39·5—43
7. Chinesischer Talg	—	—	—	—	—	—	—	—	37—44·5	26·7—34
8. Malabartalg	—	—	—	—	—	—	—	—	36·5—37·5	30·5
9. Kokumbutter	—	—	—	—	—	—	—	—	40—42	37·6—37·9
10. Mkanifett	—	—	—	—	—	—	—	—	40—42	30·4—38
11. Borneotalg	—	—	—	—	—	—	—	—	31—42	—
12. Sheabutter	—	—	—	—	—	—	—	—	23—29	17—23·5
13. Illipetalg	—	—	—	—	—	—	—	—	23—31	17·5—22
14. Mowrahbutter	—	—	—	—	—	—	—	—	42	36
15. Ukuhubafett	—	—	—	—	—	—	—	—	39—48	32—32·5
16. Japanwachs	52·5—54·5	40·5—41	45·5—46	50·4—51	—	50·8	—	—	50—53	45·5—46
17. Sawarrifett	—	—	—	—	—	—	—	—	29·5—35·5	23·3—29
18. Akeeöl	—	—	—	—	—	—	—	—	25—35	20
19. Makassaröl					—	—		—	22—28	10
20. Mafuratalg									35—42	25—37
21. [illegible]									[illegible]	[illegible]
22. [illegible]									[illegible]	[illegible]

25. Butterfett	31—32·5	19 24	19·5—25·5		—	-	28—33	20—23	29·4—34·7	—
26. Rindertalg	42·5—43	33—34	36—38	43·5—45	27—35	um einige Grade	43—49	37	43—49	37
27. Hammeltalg . . .	47—50·5	36—39·5	40—45	46·5—47·4	32—36	„	44—45	40 —41	44—51	32—36
28. Hirschtalg	—	—	—	—	—	—	—	—	49—53	40—48
29. Rehfett	—	—	—	—	—	—	—	—	52—54	39—41
30. Elchfett	—	—	—	—	—	—	—	—	49—52	37—38
31. Renntierfett . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	47·8	45·7
32. Gemsenfett . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	54—56	42—43
33. Schweinefett . . .	41·5—42	30	32	—	—	—	26—32	26	36—48	27·1—29·9
34. Rindermark . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	37—45	29—31
35. Pferdefett	—	—	—	—	—	—	—	—	34—39	20—30
36. Gänsefett	—	—	—	—	—	—	—	—	25—34	18—22
37. Hühnerfett	—	—	—	—	—	—	—	—	33—40	21—27
38. Hasenfett	—	—	—	—	—	—	—	—	35—40	17—23

Wachse:

1. Carnaubawachs . .	—	—	—	—	—	—	—	—	83—86	80—87
2. Wollfett (gereinigt)	—	—	—	—	—	—	—	—	36—42·5	38—39·8
3. Bienenwachs . . .	62—62·5	Erstarrt gleich unter dem Schmelzpunkt ohne Erwärmung		61·8—63·4	61·5—62·2	—	—	—	61·5—65	60·5—61·5
4. Insektenwachs . .	—	—	—	—	—	—	—	—	81—83	80·5—81
5. Walrat	44—44·5	Erstarrt gleich unter dem Schmelzpunkt ohne Erwärmung		43·5—44·3	43·4—44·2	—	—	—	42—49	48

[1]) Als Schmelzpunkt bezeichnet Rüdorff jene Temperatur, bei welcher das Fett sich von einer damit überzogenen Thermometerkugel in erwärmtem Wasser loslöst.

Weitere Angaben über die Schmelz- und Erstarrungstemperaturen s. die einzelnen Fette.

3. Schmelz- und Erstarrungspunkte der aus den festen Fetten gewonnenen Fettsäuren.

Zur Beurteilung der Fette sind, wie wiederholt erwähnt, die Schmelz- und Erstarrungspunkte der freien Fettsäuren weit geeigneter, als die der Fette selbst.

In der folgenden Tabelle sind die Grenzwerte der Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren der festen Fette zusammengestellt:

Name	Schmelzpunkt ° C.	Erstarrungspunkt ° C.	Name	Schmelzpunkt ° C.	Erstarrungspunkt ° C.
1. Palmöl	47—50	39—46·2	24. Rindertalg . .	43—47	39·3—46·6
2. Palmkernöl . .	20·7—28·5	—	25. Hammeltalg . .	45—54	41—46·8
3. Kokosnußöl . .	24·25—27	16—20·4	26. Hirschtalg . .	49·5	—
4. Kakaobutter .	48—53	45—51	27. Rehfett	62—64	49—50
5. Muskatbutter .	42·5	40	28. Elchfett . . .	53—55	48—50
6. Myrikawachs .	47·5	46	29. Gemsenfett . .	57—58	51—52
7. Chines. Talg .	39—57	34—48	30. Schweinefett .	35—47	34—40
8. Malabartalg . .	56·6	54·8	31. Rindermark . .	44—46	38
9. Kokumbutter .	60—61	59·4	32. Pferdefett . . .	36—42	30—37·7
10. Mkanifett . . .	59—61·5	57·5—61·6	33. Gänsefett . . .	35·2—41	31—32
11. Borneotalg . .	55	53·5—61	34. Hühnerfett . .	38—40	32—34
12. Sheabutter . .	39·5—56	38	35. Auerhahnfett .	30—33	25—28
13. Illipetalg . . .	39·5	38	36. Truthahnfett .	38—39	31—32
14. Mowrahbutter .	45	40	37. Hundefett . .	39—41	34—36
15. Ukuhubafett .	39—43	32—32·5	38. Fuchsfett . . .	41—43	36—37
16. Japanwachs .	56—57	53—57	39. Katzenfett . .	40—41	35—36
17. Akeeöl	42—46	38—40	40. Edelmarderfett.	39—43	35—37
18. Makassaröl . .	52—55	—	41. Hasenfett . . .	44—47	36—40
19. Mafuratalg . .	51—55	44—48	42. Hauskaninchenfett	44—46	37—49
20. Karapafett . .	31—56·4(?)	—	43. Dachsfett . . .	34—36	28—30
21. Mokayaöl . . .	23—25	20—22	44. Wollfett . . .	41·8	40
22. Rambutantalg .	58—61	57			
23. Butterfett . . .	38—45	33—38			

Eine große Anzahl von „Titer-“ (Erstarrungspunkts-) Bestimmungen verschiedener Fettsäuren findet sich ferner noch in dem Kapitel XII unter „Rindertalg“.

4. Verhalten der Fette bei der refraktometrischen Untersuchung.

Die refraktometrische Prüfung der Fette gibt vielfach sehr wertvolle Anhaltspunkte bei der Identifizierung. Die folgende Tabelle enthält die Refraktometeranzeigen der wichtigsten, festen Fette und Wachse bei 40° C. in Zeiß' Butterrefraktometer.

Name	Refraktometeranzeige bei 40° C.	Name	Refraktometeranzeige bei 40° C.
1. Kokosfett	33·5—35·5	7. Butterfett	40·5—44·2
2. Palmkernöl	36·5	8. Rindertalg . . .	45—49
3. Kakaobutter . . .	46—46·8	9. Schweinefett . . .	50—51·2
4. Malabartalg	47·5	10. Pferdefett	53·7
5. Kokumbutter . . .	46	11. Gänsefett	50—50·5
6. Illipetalg	51·8—52·4	12. Bienenwachs . . .	42—46

Eine Anzahl von Refraktometeranzeigen von festen Fetten und Wachsarten, welche von Marpmann[1]) nach seinem sehr beachtenswerten (siehe S. 141) Verfahren unter Verwendung von Nelkenöl und Pfefferminzöl ermittelt wurden, sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Name	Spez. Gew. bei 15° C.	Schmelzpunkt ° C.	Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C.
1. Palmöl	0·9470	32	270	47
2. Palmkernöl	0·9550	26	211	36
3. Kokosöl	0·9110 (?)	26·5	203	34·4
4. Kakaobuter	0·9700	32·5	—	47
5. Muskatbutter	0·9940	50	—	38
6. Myrikawachs	1·0135	48	243	55
7. Malabartalg	0·9160	36·5	—	42
8. Galambutter	0·9552	29	—	39
9. Stillingiafett	0·9185	44	—	41
10. Bassiafett	0·9170	25·5	—	55
11. Ukuhubafett	0·9120	43	—	54

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 65.

Name	Spez. Gew. bei 15° C.	Schmelzpunkt ° C.	Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C.
12. Dikafett	0·9100	30	—	63
13. Arekafett	0·9778	39	—	58
14. Kombofett	0·9805	41	—	49
15. Fulwafett	0·9550	49	—	43
16. Japanwachs	0·978	51	265	47
17. Rindsstearin	0 9500	50	274	48·5
18. Carnaubawachs	0·990	85	—	66
19. Chines. Wachs	0·970	82	—	46
20. Bienenwachs	—	—	—	44—45
21. „ (westafrik.)	—	—	—	46
22. „ (von Kuba)	—	—	—	42
23. Ozokerit	0·9220	80	—	41·5
24. Ceresin (gelb)	0·9200	76	—	41·2
25. „ (weiß)	0·9180	78	—	41
26. Paraffin	0·880	43	—	22·5
27. Vaseline	0·8600	31	—	24
28. Palmitinsäure	0·996	62	256	41
29. Stearinsäure	0·998	69·2	284	42·6
30. Cerotinsäure	0·9970	80	410	45
31. Melissinsäure	0·998	91	452	52
32. Ölsäure	0.898	14	282	51

Einige von Thörner[1]) bei 60° C. ermittelte Brechungsindices sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Brechungsindex bei 60° C. der Fette:	Brechungsindex bei 60° C. der Fettsäuren:
1. Palmöl	1·4510	1·4441
2. Palmkernöl	1·4431	1·4310
3. Kokosöl	1·4410	1·4295
4. Kakaobutter	1·4496	1·4420
5. Butterfett	1·445—1·448	1·437—1·439
6. Rindertalg	1·4510	1·4375
7. Hammeltalg	1·4501	1·4374
8. Margarin	1·443—1·453	1·443—1·444
9. Schweineschmalz	1·4539	1·4395

[1]) Chem.-Ztg. 1894. 18. 1154.

5. Verhalten gegen Lösungsmittel.

Das Verhalten der festen Fette gegen Lösungsmittel ist zur Analyse noch wenig benutzt worden.

Nach Dubois und Padé[1]) kann man einige Fette an der verschiedenen Löslichkeit ihrer Fettsäuren in absolutem Alkohol unterscheiden:

Fettsäuren aus:	1000 g absol. Alkohols lösen Gramme Fettsäuren bei: 0° C.	10° C.	100 g Benzol lösen Gramme Fett bei: 12° C.
Hammeltalg	2·48	5·02	14·70
Ochsentalg	2·51	6·05	15·89
Kalbsfett	5·00	13·78	26·08
Schweinefett	5·63	11·23	27·30
Butterfett	10·61	24·81	69·61
Margarin	2·37	4·94	12·83

Crismer[2]) hat ferner die kritischen Lösungstemperaturen einer Anzahl von Fetten bestimmt, welche für ein und dasselbe Fett nur zwischen verhältnismäßig engen Grenzen schwanken und daher neben den quantitativen Reaktionen als ein gutes Unterscheidungsmittel für viele Fette verwendet werden können (siehe S. 145).

Die folgende Tabelle enthält die kritischen Lösungstemperaturen einiger Fette und Wachsarten in Alkohol vom spez. Gewichte 0·8195 (15·5° C.).

	Kritische Lösungstemperatur °C.
Kakaobutter	71·5—74·5
Japanwachs	100
Carnaubawachs	154—154·5
Butterfett	99—101
Hammeltalg	116
Schweinefett	124—124·5
Bienenwachs (weiß)	125—126
„ (gelb)	129—129·2
Walrat	117
Paraffin (42—44° C.)	143·5—144·2

6. Hehnersche Zahlen.

Die Hehnerschen Zahlen liegen bei den meisten festen Fetten bei 95—96; die wichtigsten, festen Fette mit charakteristischer Hehnerscher Zahl sind:

[1]) Bull. soc. chim. 44. 189.
[2]) Bull. assoc. 1895. 145.

Das Kokosfett (im Mittel 89·6) das Palmkernöl (im Mittel 91·1 und das Butterfett (im Mittel 87·5).

7. Reichert-Meißlsche Zahlen.

Die Reichert-Meißlschen Zahlen liegen bei den festen Fetten zumeist unter 1. Charakteristische Reichert-Meißlsche Zahlen besitzen die folgenden Fette:

	Reichert-Meißlsche Zahl (Mittelwert)
Kokosnußöl	7·5
Palmkernöl	5
Mokayaöl	7
Makassaröl	9
Butterfett	28
Rindermark	2
Auerhahnfett	4
Truthahnfett	4·4
Wildkatzenfett . . .	5
Hasenfett	3
Kaninchenfett . . .	5·6
Wollfett	8

8. Verseifungszahlen.

Die Verseifungszahlen der festen Fette liegen meist in der Nähe von 196. Die Mittelwerte der charakteristischen Verseifungszahlen der festen Fette und Wachse sind in der folgenden Übersicht gegeben.

Name	Verseifungszahl (Mittel- oder Grenzwerte)	Name	Verseifungszahl (Mittel- oder Grenzwerte)
1. Palmöl	202	9. Butterfett	227
2. Palmkernöl	247	10. Carnaubawachs . .	79—95
3. Kokosöl	257	11. Pisangwachs . . .	109
4. Mokayaöl	241	12. Bienenwachs . . .	90—100
5. Makassaröl	223	13. Wollfett	98—127
6. Muskatbutter . . .	148—191	14. Insektenwachs . .	78—95
7. Myrikawachs . . .	206—212	15. Walrat	108—134
8. Japanwachs	214—223		

9. Jodzahlen.

Die Jodzahlen der festen Fette und Wachsarten, ihrer Fettsäuren und ihrer flüssigen Fettsäuren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In der Rubrik „Mittelwerte" sind wieder nicht die arithmetischen Mittel, sondern die häufigsten oder wahrscheinlichsten Werte eingesetzt worden.

Name	Grenzwerte der Jodzahlen der Fette	Mittelwerte der Jodzahlen der Fette	Jodzahlen der Fettsäuren	Jodzahlen der flüssigen Fettsäuren
1. Palmöl	51—52·4	51·7	53·3—53·4	—
2. Palmkernöl	10·3—17·5	13·5	12—13·6	—
3. Kokosnußöl	8—9·5	8·8	8·4—9·3	54
4. Kakaobutter	27·9—37·5	35—36	32·6—39·1	—
5. Muskatbutter	31—52	50·5	—	—
6. Myrikawachs	10·7	—	—	—
7. Chinesischer Talg	28·1—53	38	30·3—54·8	—
8. Kokumbutter	33·1—34·2	33·6	—	—
9. Mkanifett	38·7—41·9	40·4	42·1	—
10. Sheabutter	53·8	—	—	—
11. Illipetalg	30 (?)—67·8	60	—	—
12. Mowrahbutter	50·1	—	—	—
13. Ukuhubafett	9·5	—	—	—
14. Japanwachs	4·2 (?)—15·1	8—9	—	—
15. Akeeöl	49·1	—	58·4	—
16. Makassaröl	53—69·1	56	58·9	—
17. Mafuratalg	44·9—46·1	—	46·9—48·2	—
18. Lorbeerfett	49—67·8	—	—	—
19. Karapafett	72·1 (?)	—	—	—
20. Mokayaöl	24·6	—	—	—
21. Rambutantalg	39·4	—	41·0	—
22. Butterfett	26—38	33·3	28—31	—
23. Rindertalg	35·4—44	40	25·9 (?)—41·3	92·2—92·4
24. Hammeltalg	34·8—46·2	39	34·8	92·7
25. Hirschtalg	20·5—26·4	—	23·6—28·2	—
26. Rehfett	32·1	—	27·9	—
27. Elchfett	35—35·9	—	27·8	—
28. Renntierfett	31·4—35·8	—	34·5	—
29. Gemsenfett	25	—	24·4	—
30. Schweinefett	47—70	57—60	64·2	93·5—106
31. Rindermark	39·2—50·9	—	—	—
32. Pferdefett	78·8—86·1	82	74·4—87·1	—

Name	Grenzwerte der Jodzahlen der Fette	Mittelwerte der Jodzahlen der Fette	Jodzahlen der Fettsäuren	Jodzahlen der flüssigen Fettsäuren
33. Gänsefett	58·7—71·5	—	65·3	—
34. Wildgansfett	67—99·7	—	65·1	—
35. Hühnerfett	58—77·2	—	64·6	—
36. Auerhahnfett	121·1	—	120	—
37. Truthahnfett	81·2	—	70·7	—
38. Taubenfett	82·1	—	—	—
39. Hundefett	58·3—58·7	—	50·1—50·2	—
40. Fuchsfett	75·3—84	—	65·4	—
41. Katzenfett	54·5	—	54·8	—
42. Wildkatzenfett	57·8	—	58·8	—
43. Hasenfett	81·1—119·1	—	88·4—97·9	—
44. Hauskaninchenfett	69·6	—	64·4	—
45. Wildkaninchenfett	96·9—102·8	—	101·1	—
46. Dachsfett	71·3	—	73	—
47. Menschenfett	61·5	—	—	92·1
48. Carnaubawachs	10·1	—	—	—
49. Wollfett (gereinigt)	10·6—15	—	—	—
50. Bienenwachs	8—11	9	—	—

Bezüglich der Jodzahlen der Pflanzenfette sei erwähnt, daß diese sehr von der Spielart, dem Klima, dem Orte des Wachstums, der eventuellen Düngung und der Gewinnung abhängig sind. Bei der Untersuchung der Tierfette hat sich ergeben, daß u. a. die Fütterung von bedeutendem Einfluß auf die Jodzahl ist. Die Fütterung mit Ölkuchen bedingt beispielsweise vermöge des Gehaltes derselben an Fetten mit verhältnismäßig hoher Jodzahl eine Erhöhung dieser Konstanten. Auch die, verschiedenen Körperstellen entnommenen, Fettproben besitzen meist verschiedene Jodzahlen (s. Rindertalg, Hammeltalg, Schweinefett). Henriques und Hansen[1]) haben konstatiert, daß im Tierkörper von außen nach innen zu der Schmelzpunkt des Fettes steigt, derart, daß direkt unter der Haut sich das am leichtesten schmelzbare Fett, innerlich das am schwierigsten schmelzbare Fett befindet. Mit dieser Veränderung des Fettes geht die Änderung der Jodzahl Hand in Hand. Zumeist ist das der Hautoberfläche am nächsten liegende Fett am oleïnreichsten, besitzt sohin auch die höchste Jodzahl. Beim Delphin hingegen steigt die Jodzahl

[1]) Skandinavisches Archiv für Physiologie, 11. Bd. 1900.

gegen das Innere des Körpers zu. Dieses Steigen erfolgt jedoch hier auch gleichzeitig mit einem Steigen des Schmelzpunktes des Fettes. Das Fett des Körperinnern ist nämlich bedeutend ärmer an den niedrig schmelzenden Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren, während das Oberflächenfett sehr reich an solchen Glyceriden ist. Die folgende Tabelle enthält die Jodzahlen verschiedener Tierfette von verschiedenen Körperstellen.

	Hautfett	Nierenfett	Darmfett	Gekrösefett	Herzfett	Bauchfett
Hundefett	82·6	81·4	79·7	79·9	79·9	—
Pferdefett	—	84·7	—	81·3	—	—
Ochsenfett	51·8	—	—	39·8	—	—
Schaffett	47·3	—	40·7	—	—	—
Schweinefett	65·5	52·9	49·3	—	—	—
Gänsefett	81·3	—	—	—	—	73·7
Kamelfett	38·7	—	32·6	—	—	—

	Fett der Finnen	Äußeres Hautfett	Mittleres Hautfett	Inneres Hautfett
Delphinfett, Muttertier .	69·2	57·6	89·5	143·1
„ Fötus . . .	—	65·0	—	71·6

Außerdem haben Henriques und Hansen konstatiert, daß die Temperatur, bei welcher die Tiere erhalten werden, von großem Einflusse auf die Jodzahlen des Körperfettes ist. Die Kälte bewirkte beim Schweine, mit dem diese Versuche ausgeführt wurden, die Bildung eines verhältnismäßig oleïnhaltigen und leichtflüssigen Hautfettes.

XII.

Beschreibung der einzelnen Fette und Wachsarten.

A. Flüssige Fette.

I. Trocknende Öle.

Die wichtigsten, trocknenden Öle sind: Leinöl, Holzöl, Cedernußöl, Mohnöl, Hanföl, Nußöl, Sonnenblumenöl, Lallemantiaöl, Madiaöl, und Nigeröl. Es sei jedoch bemerkt, daß eine scharfe Trennung zwischen den trocknenden und nicht trocknenden Ölen nicht gezogen werden kann, da die Fähigkeit einzutrocknen sehr von der Temperatur abhängig ist.

1. Leinöl.

Oleum Lini. — Huile de lin. — Linseed oil. — Olio di lino.

Leinöl wird aus den Samen des Flachses oder Leines, Linum usitatissimum, gewonnen. Rußland und Ostindien und in neuerer Zeit auch Nordamerika liefern die größten Quantitäten davon. Auf dem Amsterdamer Leinsaatmarkt kommen außer der einheimischen Leinsaat hauptsächlich die verschiedenen russischen, indischen und La Platasorten vor. Die letzteren sind meist ziemlich rein und enthalten selten mehr als 5 % Verunreinigungen (fremde Samen, Schmutz etc.), und die fremden Samen sind meist nicht ölhaltig. Manchmal finden sich bis zu 1 % Brassicasamen vor. Aus Kalkutta wird als „telquel“ sehr schlechte Saat mit oft 30 % fremden, meist ölhaltigen Samen verkauft. Die südrussischen Saaten enthalten meist wenig Verunreinigungen. Von fremden Samen kommen im allgemeinen neben Brassicasamen häufig Leindottersamen vor. Das Klima, die Spielart, die Düngung etc. beeinflussen den Ölgehalt der Leinsamen sehr bedeutend. Nordrussische Samen enthalten beispielsweise nach

Shukoff[1]) durchschnittlich zirka 32 % und südrussische zirka 36 % Öl.

Im Handel unterscheidet man nach dem spezifischen Gewichte in „mageres“ und „fettes“ Leinöl. Kalt geschlagenes Leinöl ist hellgelb, das warm gepreßte bräunlich gelb. Es besitzt einen eigentümlichen Geruch und Geschmack. An der Luft wird es unter Sauerstoffaufnahme bald ranzig und dickflüssig, in dünner Schichte trocknet es zu einem neutralen, in Äther unlöslichen Körper, dem Linoxyn ein.

Leinöl enthält etwa 10—15 % Glyceride fester Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure) und 85—90 % flüssiger Glyceride. Die flüssigen Fettsäuren bestehen nach Hazura und Grüßner aus ungefähr 5 % Ölsäure, 15 % Linolsäure, 15 % Linolensäure und 65 % Isolinolensäure.

Der Säuregehalt von 10 von Nördlinger[2]) untersuchten technischen Leinölen war, auf Ölsäure berechnet, im Minimum 0·41, im Maximum 4·19, im Mittel 1·57 %. Parker C. Mc-Ilhiney[3]) gibt die Säurezahl für rohes Leinöl im Mittel zu 3 (entsprechend 1·51 % Ölsäure) an. Eine einige Jahre alte Probe besaß die Säurezahl 7·1. Als Maximum gibt Mills die Säurezahl 10 an. Lewkowitsch[4]) fand die Säurezahlen für je eine Probe von Kalkutta-, Petersburger und baltischem Leinöl zu 1·3 und die Säurezahl eines Öles aus 13 Jahre altem, vor Licht geschützt aufbewahrtem, reinem, baltischem Leinsamen zu 7·2.

Der unverseifbare Anteil schwankt nach Thomson und Ballantyne[5]) zwischen 1·09 und 1·28 % und nach O. Bach zwischen 0·32 und 0·92 %. Rowland Williams fand in rohem Leinöl die Menge der unverseifbaren Bestandteile zwischen 0·8 und 1·3 % schwankend, und J. Lewkowitsch[6]) gibt dieselben nach Untersuchung von 6 Ölen verschiedener Provenienz zu 0·6—1·1 % an. In gekochten Leinölen ist der Gehalt an Unverseifbarem größer; er schwankt in solchen nach Rowland Williams zwischen 1·3 und 2·3 %, beträgt sohin im Durchschnitt zirka 2 %.

Leinöl wird mit Hanföl, Leindotteröl, Cottonöl, Maisöl, Rüböl, Harzöl und Mineralöl verfälscht.

Zur Untersuchung des Leinöls auf seine Reinheit und Trockenfähigkeit, sowie zur Entdeckung von Verfälschungen bestimmt

---

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 250.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889. 183.
[3]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 246.
[4]) ibid. 1898. 211.
[5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 236.
[6]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 211.

Leinöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Bromzahl	Acetylzahl	Temperaturerhöhung bei der Mauméschen Probe	Viskosität nach Engler	Refraktometeranzeige	Brechungsindex
Bei 15° C.: 0·9347 (Schübler) „ 15° C.: 0·9325 (Souchère) „ 15° C.: 0·932 0·937 (Allen) „ 15° C.: 0·9305—0·9352 (Wijs) „ 15·5° C.: 0·931—0·937 (Parker C. Mc Ilhiney) „ 15·5° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·9316—0·9345 (Lewkowitsch) „ 17·5° C.: 0·9305—0·9370 (Filsinger) „ 18° C.: Rohes Leinöl 0·9299 „ 18° C.: Gekochtes Leinöl 0·9411 (Stilurell) „ 20° C.: 0·9275—0·9355 (Holde) „ 12° C.: 0·939 „ 25° C.: 0·930 „ 50° C.: 0·921 „ 94° C.: 0·881 (Saussure) „ 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8809 (Allen)	Wird bei — 16° C. nach einigen Tagen fest (Gusserow) Bei — 27° C. (Chateau) Schmilzt bei — 16° bis — 20° C. (Glaeßner)	189—195 (Allen) 195·2 (Moore) 187·6 (Dieterich) 190·2—192·7 (De Negri u. Fabris) 190—195 (Holde) 190—192 (Thörner) Mindestens 187 (Parker C. Mc Ilhiney) 187·6—192·4 (Filsinger)	170—181 (Benedikt) 171—175 (Lewkowitsch) 173—195 (Ulzer) 171—190 (Holde) 171—179 (Shukoff) 176·3—201·8 (Wijs nach seiner Chlorjodmethode)	Additionszahl 100—111 Substitutionszahl 3 (Parker C. McIlhiney)	8·5 (Holde)	103° C. (Maumené) 104°—124° C. (Baynes) 104°—111° C. (Allen) 122°—126° C. (De Negri u. Fabris)	Bei 20° C. 8·53 (Croßley und Le Sueur)	Bei 25° C. in Zeiß Butterrefraktometer 87·5 (Mansfeld) Im Oleorefraktometer + 48 bis + 53 (Jean)	Bei 15° C. 1·4835—1·4855 (Strohmer) Bei 60° C. 1·4660 (Thörner)

Fettsäuren des Leinöls.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Acetylzahl	Brechungsindex
Bei 15·5° C.: 0·9233 (Allen)	17·0° C. (v. Hübl)	13·3° C. (v. Hübl)	198·8 (Dieterich)	307·2 (Allen)	178·5 (Williams)	8·5 (Benedikt u. Ulzer)	Bei 60° C.: 1·4546 (Thörner)
Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8612 (Allen)	24·0° C. (Allen)	17·5° C. (Allen)		283 (Williams)	179—182 (Lewkowitsch)		
	Unter 13° C. (Dietcrich)	16°—17° C. (De Negri und Fabris)		279 (Benedikt u. Ulzer)	159·85 (De Negri und Fabris)		
Bei 100° C. (Wasser von 100° C. = 1): 0·8925 (Archbutt)	20°—21° C. (De Negri und Fabris)	19—20·6° C. (Holde)			179—192 (Holde)		

man meist das spezifische Gewicht und die Jodzahl und nimmt weiter die Proben nach Weger (S. 527), Livache (S. 523) und nach Maumené (S. 546) vor.

Leinöl ist spezifisch schwerer als die Öle, welche meist zu seiner Verfälschung benutzt werden. Nach Allen und Parker C. Mc Ilhiney soll rohes Leinöl kein geringeres spezifisches Gewicht als 0·935 haben, wenn es ein gut trocknendes, raffiniertes Öl geben soll. Der letztgenannte fand, daß die Veränderung des spezifischen Gewichtes für einen Grad Celsius bei rohem und auch gekochtem Leinöle im Durchschnitte

zwischen 15·5° und 28° C. . . . 0·000654
„ 28° „ 100° C. . . . 0·000720
„ 15·5° „ 100° C. . . . 0·000712 beträgt,[1])

während Allen die Korrektur für einen Grad Celsius durchschnittlich zu 0·000649 angibt.

Filsinger[2]) gibt für einige Leinöle bekannter Herkunft folgende Tabelle:

	Speiseöl Deutsche Saat	Firnisöl Indische Saat	Holländ. Leinöl		Englisches Leinöl	
			No. I	No. II	No. I	No. II
Spez. Gewicht bei 17·5° C.	0·9313	0·9313	0·9370	0·9370	0·9305	0·9310
Jodzahl . . .	182·4—182·9	178·1—181·8	159·9	163·4	185·3	178·4
Verseifungszahl	192·1—192·4	188·5—189·2	—	—	—	187·6

Ist die Dichte eines Leinöles bei 15° C. niedriger als 0·930, so kann Terpentinöl oder Benzin, Mineralöl, Maisöl oder Cottonöl zugesetzt sein, während eine höhere als die normale Dichte durch einen Zusatz von Harz oder Harzöl, durch stärkeres Erhitzen oder auch durch einen Zusatz von Sikkativ (s. Leinölfirnis) verursacht sein kann.

Leinöl hat als das am stärksten trocknende Öl die höchste Jodzahl. Leider herrscht gerade beim Leinöl noch keine gute Übereinstimmung in den Angaben über die Jodzahl.[3]) Die großen Differenzen erklären sich daher, daß bei den niedrigen Jod-

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 226.

[2]) Chem.-Ztg. 1894. 18. 1005; Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 158.

[3]) Schweißinger, Pharm. Centralh. 1887. 146; Dieterich, Helfenberger Annalen 1887; Benedikt, Zeitschr. f. d. chem. Ind. 1887.

zahlen ein zu geringer Überschuß an Jodlösung genommen wurde (vergl. S. 196).

Für frisches Leinöl soll die v. Hüblsche Jodzahl über 172 liegen, Parker C. Mc Ilhiney gibt sie im Durchschnitt zu 178 an.

Ballantyne[1]) hat die Abnahme der Jodzahl von Leinöl durch Einwirkung von Luft und Licht geprüft und für ein Leinöl, welches ursprünglich eine Jodzahl von 173·46 besaß, nach 6 Monaten eine solche von 166·17 gefunden.

Wijs fand für verschiedene Leinöle nach der Jodchlorideisessigmethode die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Jodzahlen:

Provenienz des Öles	Jodzahl nach Wijs	Spez. Gew. bei 15° C. auf Wasser von 15° C.	Verunreinigungen in Prozenten	Fremde, ölenthaltende Samen in Prozenten
Holländisches Leinöl:				
Provinz Friesland	201·8	0·9352	—	—
"	198·3	0·9346	—	—
"	195·6	0·9333	—	—
"	195·6	0·9337	—	—
"	195·3	0·9339	—	—
Provinz Groningen	199·3	—	—	—
"	197·4	—	—	—
Provinz Zeeland	193·5	—	—	—
Englisch-indische Sorten:				
Bombay	187·5	0·9324	—	—
"	186·0	—	4	—
"	185·7	0·9320	—	—
"	185·6	—	4·44	0·30
"	185·0	—	6·55	0·59
"	184·7	—	4·86	0·42
"	183·9	0·9324	4·04	0·28
"	182·3	0·9318	—	—
Kalkutta	182·8	—	4	—
"	182·2	0·9321	4·14	0·94
La Plata-Leinöl	182·7	0·9314	3·01	0·17
"	180·0	—	2·17	0·00
"	180·0	—	3·03	0·10
"	179·6	—	—	—
"	178·2	—	—	—

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 32.

Provenienz des Öles	Jodzahl nach Wijs	Spez. Gew. bei 15° C. auf Wasser von 15° C.	Verunreinigungen in Prozenten	Fre[illegible] enth[illegible] Sam[illegible] Proz[illegible]
La Plata-Leinöl	177·5	0·9311	—	—
„	176·3	0·9311	1·78	0·0[illegible]
„	174·7	—	4	—
Nordamerikanisches Leinöl	188·5	—	—	—
„	182·3	—	2·37	—
„	178·1	—	5·75	—
„	178·1	0·9309	5	—
„	177·8	—	—	—
Nord-Rußland:				
Archangel	192·1	—	—	—
Wiatka	197·4	—	—	—
„	196·4	—	5	—
„	194·0	—	—	—
Petersburg	195·0	0·9327	—	—
„	194·2	—	—	—
„	188·5	0·9325	—	—
Reval	198·5	—	8	—
Pernau	198·2	—	10	—
„	196·9	—	5	—
Riga	200	—	5	—
„	195·5	—	20	—
„	194·2	—	—	—
Libau	195·5	—	5	—
„	194·6	—	2	—
„	192·4	0·9335	—	—
Mittel-Rußland:				
Samara	189·1	—	—	—
Steppen	188·9	—	2	—
Süd-Rußland:				
Asoff	182·5	0·9319	—	—
„	182·1	0·9312	—	—
	181·7	—	—	—
„	181·6	—	—	—
„	179·9	—	—	—
„	179·1	0·9314	—	—
„	178·5	—	4	—
Taganrog	181·7	—	—	—
„	178·3	—	—	—
„	177·9	—	8·66	1·[illegible]
„	176·3	0·9305	—	—
Donau-Leinöl	182·1	—	4	—

In großen Zügen ist beim Leinöle ein gewisser Parallelismus zwischen dem spezifischen Gewichte und der Jodzahl zu konstatieren.

Zu Firnis gekochtes Leinöl besitzt eine geringere Jodzahl.

Die Bromadditionszahl (S. 191) von reinem Leinöl liegt zwischen 100 und 110, die Bromsubstitutionszahl bei 3 (Parker C. Mc Ilhiney).

Der Wert eines Leinöles ist zum größten Teile durch den Grad seiner Trockenfähigkeit bedingt, welche man durch Bestimmung der Jodzahl und nach den Methoden von Maumené (S. 546), Livache (S. 522) und Weger (S. 527) ermittelt.

Die durch Sauerstoffaufnahme bewirkten Gewichtszunahmen, welche Leinöl beim Trocknen erfährt, wurden von Livache, Weger[1]) und Lippert[2]) ermittelt. Das Sauerstoffaufnahmsvermögen (besser die Gewichtszunahme) eines Leinöles betrug, nach Livaches Methode bestimmt, nach 2 Tagen 14·3 %. Weger fand nach seinem Glastafelverfahren für reine und auf verschiedene Weise vorbehandelte Leinöle die in den folgenden beiden Tabellen (S. 580 ff.) angegebenen Gewichtszunahmen. In allen Fällen war das Gewichtsmaximum kein konstantes, sondern es folgten stets wieder Gewichtsabnahmen.

Wie Fahrion[3]) und Lidoff und Phokin[4]) gezeigt haben, ist der Oxydationsprozeß des Leinöles kein einfacher. Es wird ein Teil des Glycerins zerstört, daneben werden Fettsäuren und Oxyfettsäuren gebildet, und außerdem treten an gasförmigen Produkten Kohlensäure, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe in wechselnden Mengen auf.

Bei Behandlung von ätherischer Leinöllösung mit Brom erhielten Hehner und Mitchell[5]) (S. 233) 23·86—25·8 % unlöslicher Bromprodukte.

Leinöl liefert bei der Elaïdinprobe kein festes Produkt, sondern eine braune, zähflüssige Masse.

Beim Versetzen mit konzentrierter Schwefelsäure liefert Leinöl eine rotbraune, harzartige Masse. Waren fremde, nicht trocknende Öle beigemengt, so wird nur das Leinöl verharzt, und die braunen Harzflocken schwimmen in den anderen Ölen.

---

[1]) Die Sauerstoffaufnahme der Öle und Harze von Dr. M. Weger, Leipzig 1899.

[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 412 u. 431.

[3]) Chem.-Ztg. 1893. 1848.

[4]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 233.

[5]) The Analyst 1898. 310.

Tabelle A. Lein

	Indisches Leinöl			Sogenanntes	
	1 295 dmg S 6h p. m	2 262 dmg S 6h 30 p. m	3 292 dmg S 5h 30 p. m	4 318 dmg S 11h a. m	5 294 dmg S. 7h p. m.
20 Std.	—	—	—	—	—
1 Tag	—	—	—	—	—
1½ „	+ 9 = 3·0 %	+ 5 = 1·9 %	+ 1 = 0·3 %	—	+ 4 = 1·3 %
2 „	—	—	—	+ 1 = 0·3 %	—
2½ „	+ 26 = 8·8 „	—	+ 5 = 1·7 „	—	—
3 „	—	+ 29 = 11·1 „	—	—	+ 25 = 8·5 „
3½ „	+ 47 = 15·9 „	+ 41 = 15·7 „	+ 18 = 6·2 „	—	+ 42 = 14·3 „
4 „	—	—	—	+ 12 = 3·8 „	—
4½ „	—	+ 45 = 17·2 „*	+ 36 = 12·3 „	—	+ 54 = 18·3 „*
5 „	+ 50 = 16·9 „*	—	—	+ 24 = 7·5 „	—
5½ „	—	+ 42 = 16·0 „	—	—	+ 50 = 17·0 „
6 „	+ 51 = 17·3 „	—	+ 49 = 16·8 „*	+ 44 = 13·8 „	—
6½ „	+ 48 = 16·3 „	+ 42 = 16·0 „	+ 46 = 15·7 „	—	+ 49 = 16·7 „
7 „	—	—	—	+ 50 = 15·7 „*	—
8 „	—	—	—	+ 54 = 17·0 „	—
9 „	+ 42 = 14·2 „	—	—	+ 52 = 16·4 „	—
11 „	—	—	—	+ 47 = 14·8 „	—
13 „	—	—	—	+ 44 = 13·8 „	—
14 „	—	—	—	+ 43 = 13·5 „	—
18 „	+ 38 = 12·9 „	—	—	—	—
27 „	—	—	—	+ 42 = 13·2 „	—
30 „	—	—	—	—	—
31 „	—	—	+ 35 = 12·0 „	—	—
39 „	—	—	—	—	—
44 „	+ 29 = 10·0 „	—	—	—	—
53 „	—	—	—	+ 37 = 11·6 „	—

le

Malerleinöl	Leinöl aus England, 5 Jahre in einer Glasflasche gut verschlossen aufbewahrt		Reines Leinöl, Marke W, 3 Jahre nicht absolut verschlossen aufbewahrt		
6 337 dmg S. 4h 30 p. m.	7 294 dmg S 5h p. m	8 311 dmg S 6h 30 p. m.	9 451 dmg S 4h p. m	10 548 dmg S 4h p. m	
—	—	—	—	+ 4 = 0·7 %	20 Std.
—	—	—	+ 21 = 4·7 %	+ 16 = 2·7 „	1 Tag
+ 6 = 1·8 %	+ 8 = 2·7 %	+ 7 = 2·2 %	—	+ 36 = 6·2 „	1½ „
—	—	—	+ 69 = 15·3 „*	+ 58 = 9·9 „	2 „
+ 7 = 2·1 „	+ 31 = 10·5 „	—	—	+ 83 = 14·2 „	2½ „
—	—	+ 41 = 13·2 „	+ 71 = 15·7 „	+ 88 = 15·1 „	3 „
+ 9 = 2·7 „	+ 58 = 19·7 „*	+ 62 = 19·9 „*	+ 67 = 14·9 „	+ 88 = 15·1 „	3½ „
—	—	—	—	—	4 „
+ 19 = 5·6 „	—	+ 57 = 18·3 „	+ 65 = 14·4 „	+ 85 = 14·5 „	4½ „
—	+ 53 = 18·0 „	—	—	—	5 „
+ 39 = 11·6 „	—	+ 53 = 17·0 „	—	—	5½ „
—	+ 53 = 18·0 „	—	—	—	6 „
+ 52 = 15·4 „	—	+ 49 = 15·8 „	—	+ 78 = 13·3 „	6½ „
—	—	—	—	—	7 „
+ 63 = 18·7 „	—	—	—	—	8 „
—	+ 49 = 16·7 „	—	—	—	9 „
+ 58 = 17·2 „	—	—	—	—	11 „
—	—	—	—	—	13 „
+ 54 = 16·0 „	—	—	—	—	14 „
—	+ 41 = 13·9 „	—	—	—	18 „
—	—	—	+ 56 = 12·4 „	—	27 „
+ 47 = 13·9 „	—	—	—	—	30 „
—	—	—	—	—	31 „
—	+ 39 = 13·3 „	—	—	—	39 „
—	—	—	—	—	44 „
—	—	—	—	—	53 „

Tabelle B. **Behandel…**

	Indisches Leinöl, kurze Zeit auf 150° C. erhitzt	Indisches Leinöl, 25 Stunden in der Kälte mit Luft geblasen	Indisches Leinöl, erst 25 Stunden kalt, dann 25 Stunden bei 150° geblasen		Malerleinöl durch rasches Erhitzen auf 280° C. entschleimt
	11	12	13	14	15
	382 dmg	323 dmg	450 dmg	416 dmg	339 dmg
	S 11h a. m	S 5h p. m	S 4 hh 30 p. m	S 5h p. m	S 4h 30 p. m
20 Std.	—	—	—	—	—
1 Tag	—	—	—	—	—
1½ „	—	+ 0 = 0·0 %	+ 4 = 0·9 %	+ 9 = 2·1 %	+ 7 = 2·1 %
2 „	+ 2 = 0·5 %	—	—	—	—
2½ „	—	+ 0 = 0·0 „	+ 18 = 4·0 „	+ 21 = 5·1 „	+ 15 = 4·4 „
3 „	—	—	—	—	—
3½ „	—	+ 7 = 2·2 „	+ 26 = 5·8 „	+ 31 = 7·5 „	+ 23 = 6·8 „
4 „	+ 36 = 9·4 „	—	+ 33 = 7·3 „*	+ 32 = 7·7 „	—
4½ „	—	+ 17 = 5·3 „	+ 32 = 7·1 „	+ 31 = 7·5 „*	+ 45 = 13·2 „
5 „	+ 57 = 14·9 „	—	—	—	—
5½ „	—	+ 37 = 11·5 „	+ 35 = 7·8 „	+ 34 = 8·2 „	+ 56 = 16·5 „
6 „	+ 65 = 17·0 „	—	—	—	—
6½ „	—	+ 48 = 14·9 „	+ 42 = 9·3 „	+ 32 = 7·7 „	+ 56 = 16·5 „*
7 „	+ 63 = 16·5 „*	—	—	—	—
8 „	+ 58 = 15·2 „	+ 54 = 16·7 „*	+ 39 = 8·7 „	—	—
9 „	+ 58 = 15·2 „	—	—	—	—
11 „	+ 54 = 14·1 „	+ 49 = 15·2 „	+ 38 = 8·4 „	—	—
12½ „	—	—	—	—	—
14 „	—	+ 47 = 14·6 „	+ 39 = 8·7 „	—	—
18 „	—	—	—	—	—
27 „	+ 50 = 13·1 „	—	—	—	—
30 „	—	+ 38 = 11·8 „	+ 39 = 8·7 „	—	—
31 „	—	—	—	+ 33 = 7·9 „	+ 45 = 13·2 „
44 „	+ 48 = 12·6 „	—	—	—	—
52 „	—	—	—	—	—

...rockenstoff).

...durch Einleiten ...rhitztem Dampf ...250° erhitzt	Geblasenes Firnisleinöl aus Marke W im großen bei 100° bis 140° C. dargestellt; 3 Jahre nicht absolut verschlossen aufbewahrt		Standöl des Handels, Marke A	Dicköl des Handels, Marke P	
18 393 dmg S 5h p. m	19 512 dmg S 4h p. m	20 501 dmg S 4h p. m	21 530 dmg S 6h 30 p. m	22 356 dmg S 5h p. m	
—	—	+ 12 = 2·4 %	- 1 = — 0·2 %	—	20 Std.
+ 0 = 0·0 %	+ 46 = 9·0 %	+ 24 = 4·8 „	—	—	1 Tag
—	—	+ 46 = 9·2 „	+ 6 = 1·1 „	—	1½ „
+ 12 = 3·0 „	+ 77 = 15·0 „*	+ 60 = 12·0 „	—	+ 11 = 3·1 %	2 „
—	—	+ 69 = 13·8 „	+ 21 = 4·0 „	+ 11 = 3.1 „	2½ „
—	+ 73 = 14·3 „	+ 70 = 14·0 „	—	—	3 „
+ 34 = 8·6 „	+ 73 = 14·3 „	+ 66 = 13·2 „	+ 26 = 4·9 „	+ 17 = 4·8 „	3½ „
—	—	—	—	—	4 „
+ 59 = 15·0 „	+ 70 = 13·7 „	+ 65 = 13·0 „	+ 36 = 6·8 „	+ 21 = 5·9 „	4½ „
—	—	—	—	—	5 „
—	—	—	+ 40 = 7·5 „	+ 27 = 7·6 „*	5½ „
+ 60 = 15·2 „*	—	—	—	—	6 „
—	—	+ 57 = 11·3 „	+ 47 = 8·9 „*	+ 32 = 9·0 „	6½ „
+ 57 = 14·5 „	—	—	—	—	7 „
+ 51 = 13·0 „	—	—	+ 51 = 9·6 „	+ 31 = 8·7 „	8 „
—	—	—	—	—	9 „
—	—	—	+ 49 = 9·2 „	+ 32 = 9·0 „	11 „
—	—	—	+ 51 = 9·6 „	+ 31 = 8·7 „	12½ „
—	—	—	+ 54 = 10·2 „	+ 32 = 9·0 „	14 „
—	—	—	+ 59 = 11·1 „	+ 38 = 10·7 „	18 „
—	+ 63 = 12·3 „	—	+ 57 = 10·8 „	+ 38 = 10·7 „	27 „
—	—	—	—	—	30 „
—	—	—	—	—	31 „
—	—	—	—	—	44 „
—	—	—	+ 52 = 9·8 „	+ 31 = 8·7 „	52 „

Verfälschungen. Größere Zumischungen fremder Öle lassen sich an der Verminderung des spezifischen Gewichtes, der Jodzahl und des Trockenvermögens erkennen. Rüböl erniedrigt die Verseifungszahl und macht, wenn es nicht gut raffiniert ist, das Gemisch schwefelhaltig (siehe unter „Rüböl"), Baumwollsamenöl wird mittels seiner qualitativen Reaktionen nachgewiesen (s. dort) und erniedrigt gleichfalls die Jodzahl. Außerdem sei erwähnt, daß Rüböl, nach Hehner und Mitchell bromiert, nur 0·9 % und Baumwollsamenöl und Maisöl überhaupt keine unlöslichen Bromprodukte liefern.

Zusätze von trocknenden Ölen zu Leinölen werden mit Sicherheit nicht zu erkennen sein. In manchen Fällen mag Hanföl, welches hier am meisten in Betracht kommt, vielleicht nach Crace-Calvert mit Salpetersäure vom spezif. Gewicht 1·180, mit welcher Hanföl sich meist schmutzig grün färbt, während reines Leinöl gelb bleibt, oder mit konzentrierter Salzsäure, welche mit Hanföl eine gelbgrüne Färbung ergibt, nachgewiesen werden. Verläßlich sind jedoch diese Reaktionen nicht. Holzöl wird sich durch den Geruch und die erhöhte Viskosität verraten. Die Erkennung von Tranen gelingt meist mit Hilfe der Farbenreaktionen; auch verleihen Trane dem Öle den charakteristischen Trangeruch. Zum Nachweise von Menhadenöl kann nach Parker C. Mc Ilhiney die Livachesche Probe verwendet werden, bei welcher nach Jean Menhadenöl in drei Tagen um 5·45 % zunimmt (gegenüber 14·3 % Gewichtszunahme bei Leinöl).

Verfälschungen mit Harzöl und Mineralöl werden, falls nur eines der beiden Öle zugesetzt ist, durch die Dichte und durch die erniedrigte Jodzahl und Verseifungszahl, im anderen Falle durch das Vorhandensein eines größeren, unverseifbaren Anteiles (derselbe beträgt bei reinen Ölen meist 1—1·25 %) konstatierbar sein.

Die qualitative und quantitative Bestimmung des Harzöles neben dem Mineralöle im unverseifbaren Anteile geschieht nach den üblichen Methoden (s. Harzöl).

Harzöl und Harz werden qualitativ durch die Storch-Morawskische Reaktion erkannt werden. Quantitativ wird sich das letztere in Anbetracht des Umstandes, daß die Säurezahlen der Leinöle meist niedrig sind, aus einer erhöhten Säurezahl näherungsweise berechnen lassen.

Nach Bishop zeigt Leinöl im Saccharimeter von Laurent bei 13°—15° C. eine Ablenkung von —0·3°, während Harzöl und Sesamöl stark nach rechts drehen, so daß man daran Harzöl

leicht erkennen kann, wenn die Baudouinsche Probe die Abwesenheit von Sesamöl ergibt. Auch Aignan[1]) empfiehlt zur Entdeckung von Harzöl das polarimetrische Verfahren. Filsinger[2]) bedient sich zur Ausführung dieses Verfahrens mit Vorteil des Schmidt-Haenschschen Halbschattenapparates.

Nach Hefelmann und Mann[3]) kann zur Prüfung des Leinöles auch das Butterrefraktometer herangezogen werden.

Die von verschiedenen Autoren angegebenen Brechungsindices für Leinöl und seine wichtigsten Verfälschungen gibt die folgende Zusammenstellung:

	Brechungsindex	
Leinöl	1·484—1·488	bei 15° C.
Baumwollsamenöl	1·475	„ 15° „
Harzöl	1·535—1·549	„ 18° „
Mineralöl	1·438—1·507	
Terpentinöl	1·464—1·474	
Harz (Kolophonium)	1·548	
Maisöl	1·478	bei 20° C.
	1·4765	„ 15° „
Fischöl	1·480	„ 15° „

Leinöl findet hauptsächlich in der Firnisfabrikation und zur Herstellung von Kautschuksurrogaten Verwendung. In kleineren Mengen wird es hie und da (z. B. in Rußland) zu Speisezwecken, ferner zur Erzeugung von Schmierseifen benutzt. Das pharmazeutische Präparat Oleum lini sulfuratum stellt nach O. Langkopf[4]) je nach der bei der Herstellung (Erhitzen von Leinöl mit Schwefel) eingehaltenen Temperatur ein Additionsprodukt oder eine Mischung eines solchen mit einem Substitutionsprodukte dar. Die Bildung des letzteren beginnt unter Schäumen und Schwefelwasserstoffentwicklung bei 175° C. Aus diesem Grunde soll die Temperatur von 160° C., bei welcher nahezu nur ein Additionsprodukt entsteht, nicht überschritten werden.

Firnis. (Von Dr. M. Weger.)

Im weiteren Sinne versteht man unter Firnis jede Flüssigkeit, die beim Eintrocknen in dünner Schicht einen festen, meist glänzenden Überzug hinterläßt (vernis, varnish).

---

[1]) Compt. rend. 110. 1273; durch Chem.-Ztg. Rep. 1890. 14. 226.
[2]) Chem.-Ztg. 1894. 18. 1005 u. Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 158.
[3]) Pharm. Centralh. N. F. 1895. 16. 685.
[4]) Pharm. Ztg. 1900. 45. 164.

Firnis im engeren Sinne (Ölfirnis, Leinölfirnis) ist ein mit Sauerstoff oder sauerstoffübertragenden Substanzen, sog. „Sikkativen", präpariertes Leinöl oder anderes Öl, welches in dünner Schicht — d. h. etwa 1 mg pro 1 qcm — der Luft ausgesetzt, in weniger als 24 Stunden trocknet (huile siccative, huile cuite; drying oil, boiled oil). Die Ansprüche an die Trockendauer haben sich in neuerer Zeit gesteigert, so daß man Firnisse verlangt, die in 12 Stunden und noch schneller trocknen; jedenfalls muß als äußerste Grenze 24 Stunden angesehen werden.

Während Leinöl für sich bei gewöhnlicher Temperatur 3 bis 5 Tage braucht, und andere trocknende Öle noch länger, um in dünner Schicht zu trocknen, kann man durch Zusatz von Sikkativen die Sauerstoffaufnahme und damit den Trockenprozeß so beschleunigen, daß derselbe in 4—5 Stunden beendigt ist.

Die Trockenkraft ist demnach die wichtigste Eigenschaft eines Firnisses. Außerdem kommen in Betracht: Farbe, Klarheit, Metallgehalt etc., und für ein mit Leinölfirnis bezeichnetes Produkt der eventuelle Gehalt an fremden Ölen, wie Harzöl, Mineralöl, Cottonöl etc.

Man unterscheidet zuweilen noch „gekochten" (sogar doppelt gekochten) Firnis und „kaltbereiteten" oder Resinat-Firnis und gab bis vor kurzem vielfach dem gekochten, meist in ganz ungerechtfertigter Weise, den Vorzug. Eine scharfe Unterscheidung zwischen den beiden Sorten läßt sich jedoch weder in technischer Hinsicht aufrecht erhalten, noch viel weniger analytisch durchführen. Neben den mit Sikkativen bereiteten Firnissen kennt man noch sogenannte „ozonisierte" oder „Elektro"-Firnisse, die nach dem D. R.-P. 71 493 oder in ähnlicher Weise mit Zuhilfenahme von auf elektrischem Wege dargestelltem Sauerstoff bereitet werden und frei von Metall sein sollen.

Früher stellte man Firnis lediglich durch andauerndes, hohes Erhitzen (220°—300° C.), sog. „Kochen" von Leinöl mit Bleiglätte, Mennige, Braunstein, Manganoxydhydrat, Manganborat und einer großen Anzahl ganz unwirksamer anderer Verbindungen dar, meist unter Benutzung einer unnötig großen Menge des Sikkativs — „gekochte Firnisse". Das starke Erhitzen ist bei Verwendung aller dieser Verbindungen mit Ausnahme des Mangan borats nötig.

Später lernte man die „leichtlöslichen Firnispräparate", die Resinate, Linoleate etc., d. h. Blei- und Manganseifen der Harzsäure, Linolsäure, seltener Ölsäure kennen, die sich schon bei niedriger Temperatur leicht und vollkommen in Leinöl — wie auch Terpentinöl etc. — lösen. Es ist bei Verwendung derselben

also nicht nötig, das Leinöl hoch zu erhitzen; man vermeidet vorteilhafterweise hohe Temperaturen und geht nur auf 130° bis 150° C. — „kalt bereitete Firnisse“, „Resinat-Firnisse“.

Die Firnisbereitung geschieht in eingemauerten, schmiedeeisernen Kesseln von bis 3000 kg Inhalt und noch mehr über freiem Feuer oder mit gespanntem Dampf mit „Kochzeiten“ von 4 bis 8 Stunden. Die nötige Sikkativmenge setzt man von vornherein zu oder erst nach einiger Zeit; zuweilen erhitzt man auch das Leinöl für sich höher und fügt das (leichtlösliche) Sikkativ erst zu, wenn das Öl wieder im Abkühlen begriffen ist. Oft bläst man während des Erhitzens Luft durch das Öl; hierbei wird das Öl etwas gebleicht und nimmt etwas Sauerstoff auf, wodurch es gewissermaßen zum Trocknen prädisponiert wird.

Das Prinzip der Bereitung von Firnis aus Leinöl ist, wie man jetzt erkannt hat, außerordentlich einfach: man hat nur eine bestimmte Menge Blei oder Mangan im Leinöl aufzulösen. Für eine mittlere Trockenzeit genügen 0·05—0·10 % Mn oder ca. 0·4 % Pb. Die Menge des Trockenmittels und bei den schwerlöslichen, alten Sikkativen auch die Höhe resp. die Dauer des Erhitzens ist nach diesen Zahlen zu bemessen. Sobald bei den leichtlöslichen Sikkativen eine homogene Mischung mit dem Leinöl erzielt ist, und bei den schwerlöslichen, alten Sikkativen die entsprechende Menge Oxyd oder Salz in leinölsaures Mangan oder Blei übergeführt und somit gelöst ist, ist der Firnis, was Trockenfähigkeit anbelangt, fertig. „Kochen“ (d. h. hohes Erhitzen) ohne Sikkativ hat auf die Trockenkraft keinen Einfluß, sondern nur auf die Konsistenz.

Die für die Firnisbereitung wichtigsten Trockenmittel sind:[1])

	Durchschnittsgehalt der Handelsprodukte an Metall	Zur Firnisbereitung gewöhnlich angewandte Menge	Temperatur
Braunstein	30–60 % Mn	—	ca. 250° C.
Manganoxydhydrat	45—50 „ „	0·2 %	180°—200°, besser 200°—220° C.
Mangansuperoxydhydrat (künstlicher Braunstein)	45—50 „ „	0·2 „	
Bleiglätte	93 % Pb	—	150° C., meist höher
Manganborat	15—20 % Mn	0·5—1 %	ev. kalt, meist 200° C. und höher
Manganborat, geringere Qual. .	bis 5 % Mn herab	bis 3 „	ebenso
Harzsaures Manganoxydul (präzipitiert)	ca. 7 % Mn	1—1½ „	ev. kalt, meist 130° bis 150° C.
Harzs. Manganoxyd (geschmolz.)	„ 4 „ „	3 %	
Leinölsaures Mangan	„ 10 „ „	1 „	
Harzsaures Blei-Mangan . . .	meist 8—10 % Pb und 1—2 % Mn	2—3 %	

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1897. 43; Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz.-Ind. 1898. 4.

Für Lacke, Ölfarben etc. verwendet man noch andere Trockenmittel, immer sind es aber Blei oder Manganverbindungen. Andere Metalle (Zink, Kupfer) befördern die Trockenkraft des Leinöles nicht, oder nur minimal.

Die Untersuchung der Resinat- und Linoleatsikkative[1]) erstreckt sich hauptsächlich auf den Gehalt an löslichem Mangan oder Blei; freie Harzsäure läßt sich weder durch Titration noch durch Extraktion mit Alkohol bestimmen.

Der chemische Prozeß bei der Firnisbereitung ist also, da es sich im wesentlichen nur um eine Lösungsoperation handelt, ganz untergeordneter Art. Firnis ist, entgegengesetzt den früheren Anschauungen, in der Hauptsache noch ebenso ein Glycerid, wie Leinöl. Daher wären alle etwaigen Schlüsse aus dem Glyceringehalt hinfällig. Derselbe läßt sich übrigens im Leinölfirnis mittels der Methoden von Benedikt und Zsigmondy und Hehner nicht immer genau bestimmen, weil der Leinölfirnis bei der Verseifung noch andere lösliche, durch Permanganat in Oxalsäure überführbare und durch Chromsäure oxydierbare Verbindungen enthalten kann. Bei längerem Erhitzen des Firnisses wird etwas freie Fettsäure abgespalten, etwas Sauerstoff aufgenommen, und eine Polymerisation der Fettsäuren beginnt. Demgemäß steigt die Säurezahl und Acetylzahl, sinkt die Jodzahl und Sauerstoffzahl, steigt die Konsistenz, das spezifische Gewicht und die Refraktion. Doch brauchen die Differenzen zwischen Leinöl und Firnis keine großen zu sein.

Bei dickgekochten Ölen (Dicköl, Standöl) und geblasenen Ölen, die aber alle ohne Sikkativzusatz bereitet werden, werden die Differenzen in der angegebenen Richtung größer, so daß diese Produkte wesentlich verschieden vom Leinöl sind.

Der eigentliche chemische Prozeß tritt erst ein, wenn der Firnis in dünner Schicht der Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt wird und eintrocknet. Hierbei findet eine Gewichtszunahme bis zu 18 % statt, da jedoch auch flüchtige Produkte (Wasser, Kohlensäure, niedrige Fettsäuren) entweichen, so ist die Sauerstoffaufnahme eine noch größere, ca. 25 %. Das Glycerin wird nur zu geringem Teile zerstört. Die flüssige Schicht geht binnen wenigen Stunden in eine glänzende, durchsichtige, feste aber elastische Haut über, die in den meisten Lösungsmitteln unlöslich und wenn auch nicht ganz undurchlässig, so doch sehr schwer durchlässig für Gase und Flüssigkeiten ist. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung von Firnis.

Nach Mulder[2]) enthält gut getrocknetes Leinöl kein Linolein

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1896. 531.

[2]) Mulder, Chemie der austrocknenden Öle. 1867. 108.

und kein Glycerid der Palmitinsäure und Ölsäure mehr, auch keine freie Leinölsäure, sondern nur Linoxyn (d. i. nach Mulder das Oxydationsprodukt des Anhydrids der Leinölsäure), vermischt mit Palmitinsäure und Ölsäure, welch letztere bei längerer Dauer des Trocknens oxydiert wird. Alles Glycerin soll abgespalten und in Form von Oxydationsprodukten verflüchtigt sein.

Nach Bauer und Hazura[1]) ist diese Ansicht falsch, und Mulders Linoxyn ist ein Glycerid und nicht ein Säureanhydrid. Nach ihnen besteht der chemische Prozeß beim Trocknen des Leinöls und der anderen trocknenden Öle vornehmlich darin, daß sich zuerst wahrscheinlich die Glyceride der Ölsäure und der gesättigten Fettsäuren in freie Fettsäuren und Glycerin spalten, welch letzteres zu Kohlensäure und Wasser oxydiert wird, und darauf als Hauptreaktion das Glycerid der Linolsäure (und wohl in noch höherem Grade die Glyceride der Linolensäuren) in die Glyceride von Oxylinolsäuren (bezw. Oxylinolensäuren) übergeht. Dieses Oxydationsprodukt nennen sie Oxylinolein.

Bauer und Hazura leiten aus der Acetylzahl und den Analysen Mulders für die Linolensäure neben der Addition von 3 Atomen Sauerstoff an den drei Doppelbindungen eine weitere Einschiebung von 2 Atomen Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff unter Bildung alkoholischer Hydroxylgruppen ab. Fahrion[2]) nimmt neben der Sauerstoffaufnahme eine Polymerisation und Anhydridbildung an und findet, daß die Sauerstoffaufnahme weiter als zur Bildung eines Pentaoxyproduktes führen müsse. Nach Weger[3]) ist die Aufnahme von im ganzen 6 Atomen Sauerstoff wahrscheinlich, woraus man auf die Bildung superoxydartiger Körper schließen könnte (Engler).[4])

Mit Rücksicht auf die Art und Weise der Darstellung von Firnis aus Leinöl sind die Unterschiede zwischen beiden in folgenden Punkten zu suchen:

1. Trockenzeit,
2. Farbe,
3. Spezifisches Gewicht,
4. Konsistenz,
5. Refraktion,

---

[1]) Bauer u. Hazura, Monatshefte f. Chemie 1888. 9. 465; Zeitschr. f. ang. Chem. 1888. 455.

[2]) Fahrion, Chem.-Ztg. 1893. 100.

[3]) Weger, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 250.

[4]) Engler, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1900. 1101.

6. Säurezahl,
7. Jodzahl,
8. Sauerstoffzahl,
9. Acetylzahl,
10. Gehalt an oxydierten Fettsäuren,
11. Metallgehalt.

Diese Punkte können bei der Untersuchung eines Firnisses in ihrer Gesammtheit oder zum Teil in Frage kommen. Zur Prüfung eines Leinöles auf seine Verwendungsfähigkeit zur Firnisfabrikation resp. zur Prüfung eines Firnisses selbst können ferner in Betracht kommen:

12. Art des Trocknens,
13. Klarheit, Wassergehalt, Schleimgehalt,
14. Kälteprobe,
15. Polarisation,
16. Verseifungszahl,
17. Gehalt an Unverseifbarem,
18. Spezialprüfungen auf Verfälschungen, wie Harzöl, Mineralöl, Harz, Tran, andere trocknende und nicht trocknende Öle

und schließlich kann bei der Untersuchung eines Firnisses die Frage aufgeworfen werden, welches das Herstellungsverfahren, das verwendete Sikkativ und die angewandte Temperatur gewesen sei.

Man bestimmt die Trockenzeit, indem man einige Tropfen mittels Pinsels oder Fingers in gleichmäßiger Schichte (ca. 1 mg pro 1 qcm) auf eine Glastafel streicht und unter Vermeidung des direkten Sonnenlichtes bei einer Temperatur von ca. 15° C. trocknen läßt. Hierbei prüft man von Stunde zu Stunde, später in kürzerer Zeit mit den Fingerspitzen, wie sich der Anstrich auch bei stärkerem Druck verhält.

Temperaturerhöhung verkürzt die Trockenzeit. Ein bei gewöhnlicher Temperatur in 14 Stunden trocknender Manganfirnis trocknete bei 95° C. in 30—40 Minuten und bei 120° C. in 15 bis 20 Minuten.

Direktes Sonnenlicht verkürzt die Trockenzeit auf die Hälfte.

Auch Luftfeuchtigkeit spielt eine gewisse Rolle.

Je mehr Sikkativ (d. h. Blei oder Mangan) in einem Öl enthalten ist, desto schneller trocknet es. Das Minimum der Trockenzeit wird mit 0·25 % Mn oder ca. 0·5 % Pb + 0·1 % Mn erreicht. Mehr Trockenstoff ist für gewöhnliche Firnisse zwecklos.

Alte Firnisse, besonders bleihaltige, lassen etwas an Trockenkraft nach.

Ein Gehalt an Harzöl und schwachtrocknenden Ölen gibt sich bei hohem Sikkativgehalt durch die Trockenzeit kaum zu erkennen. Dagegen verlangsamen nichttrocknende, fette Öle und Mineralöl das Trocknen wesentlich oder verhindern es ganz.

Man beobachtet nicht nur die Zeit, sondern auch die Art und Weise des Trocknens. Für beide Punkte spielt bei Leinöl die Provenienz eine große Rolle, und auch bei Firnissen kommt die Provenienz des Leinöls neben der Bereitungsweise in Betracht. Geblasene Öle und Firnisse, Elektrofirnisse trocknen meist nicht so hart. Ein Gehalt an Harz macht den Anstrich klebend, an harzsaurem Kalk dagegen sehr hart. Leinöl aus baltischer und Asow-Saat trocknet „klebfrei" und schneller, als solches aus ostindischer oder La Plata-Saat. Ein Öl aus unreinem Leinsamen ist eben so schlecht, als ein ursprünglich gutes verschnittenes Öl.

Mit der Provenienz des Leinöles steht in engem Zusammenhang die Kälteprobe. Baltisches Leinöl ist bei — 18° C. noch klar, indisches fängt schon bei — 8° C. an zu erstarren und ist bei — 12° bis — 15° C. völlig fest.

Die Farbe ist um so dunkler, je höher und je länger ein Firnis erhitzt wurde. Man kann daher mit den leichtlöslichen Sikkativen hellere Firnisse erzielen, als mit den früher gebräuchlichen Oxyden. Durch geeignete Luftzufuhr wird das Leinöl gebleicht, desgleichen durch schnelles Erhitzen auf 300° C.

Das spezifische Gewicht eines reinen Leinölfirnisses liegt zwischen 0·935 und 0·940. Mineralöl, Tran und andere fette Öle erniedrigen, Harzöl erhöht dasselbe.

Leinöl und Firnis sollen klar und frei von Schleier sein. Geringe Mengen Satz dürfen sich bilden, doch müssen dieselben schnell zu Boden sinken. Ein Gehalt an gelöstem „Schleim" ist für Firnisleinöl nicht schädlich, dagegen sehr für Lackleinöl (siehe Lacke). Wassergehalt des Leinöls gibt sich beim Erhitzen auf 135° C. durch Schäumen zu erkennen.

Je länger und je höher ein Leinöl oder Firnis erhitzt wird, desto größer wird seine Konsistenz. Die Verdickung beruht in der Hauptsache auf Polymerisation (Fahrion).[1]) Auch Sauerstoffaufnahme (freiwillige oder durch Einblasen bewirkte) verursacht Erhöhung der Zähflüssigkeit. Doch sind die dickgekochten Öle — Standöl, Dicköl, Lithographenfirnis — von den dickgeblasenen chemisch und physikalisch verschieden. Deshalb

[1]) Fahrion, Zeitschr. f. ang. Chem. 1892. 6.

können auch dickgeblasene Öle nicht in allen Fällen das Standöl ersetzen.

Während reines, junges Leinöl im Zeißschen Butterrefraktometer eine Refraktion zeigt, die meist zwischen 80·2° und 81·5° bei 25° C. liegt (71·4° und 72·5° bei 40° C.), erhöht sowohl Sauerstoffzufuhr als auch Polymerisation — künstliche, beim Blasen und Einkochen oder natürliche beim Lagern — die Ablenkungszahl. Weger[1]) fand:

Leinöl A	81·3
Dasselbe 11 Monate bei Luftzutritt aufbewahrt	83·0
Dasselbe schnell auf 280° C. erhitzt	82·1
Dasselbe 40 Stunden auf 180°—190° C. erhitzt	90·9
Dasselbe kurze Zeit auf 360° C. erhitzt	102·3
Leinöl B	80·2
Dasselbe 20 Stunden bei 150° C. geblasen	92·6
„ 25 „ „ 150° „ „	95·0
Firnis aus B mit 1 % harzsaurem Blei-Mangan in der Kälte bereitet	81·6
Firnis aus B mit 3 % harzsaurem Blei-Mangan in der Kälte bereitet	83·6
Firnis aus B mit 5 % harzsaurem Blei-Mangan in der Kälte bereitet	85·8
Derselbe 1 Stunde auf 150° C. erhitzt	86·7
Firnis aus Glätte und Manganoxydhydrat	85·5
Elektrofirnis	89·8
Standöl des Handels	99·3
Bei Luftzutritt aufbewahrte Firnisse	bis 100

Zu bemerken ist, daß auch Harzpräparate, Harz und Harzöl die Refraktion erhöhen (Hefelmann und Mann).[2]) Auch chinesisches Holzöl erhöht, Rüböl dagegen erniedrigt die Ablenkung. Die Refraktion der Erdölkohlenwasserstoffe schwankt zwischen den weitesten Grenzen.

Reines Leinöl und reiner Firnis geben bei der Polarisation so gut wie keine Ablenkung. Ist daher bei der polarimetrischen Untersuchung eines Leinölfirnisses eine solche vorhanden, so liegt Verfälschung vor (Aignan,[3]) Valenta,[4]) Bishop,[5]) Peter)[6]).

[1]) Weger, Zeitschr. f. ang. Chem. 1899. 297 u. 330.
[2]) Hefelmann u. Mann, Pharm. Centralh. 1895. 685.
[3]) Aignau, Compt. rend. 110. 1273.
[4]) Valenta, Dinglers Polyt. Journ. 253. 420.
[5]) Bishop, Journ. f. Pharm. Chem. 1887. 16. 300.
[6]) Peter, Chem.-Ztg. Rep. 1887. 267.

Man benutzt das Saccharimeter von Laurent und polarisiert die durch Blutkohle entfärbten Öle.

Filsinger[1]) bedient sich des Schmidt-Haenschschen Halbschattenapparates, und benutzt zur Polarisation eine Mischung von 1 Volumteil Firnis, 1 Volumteil absoluten Alkohol und 2 Volumteilen Chloroform. Er fand für Harzöl enthaltende Proben Ablenkungen von $+25^0$ bis $+30^0$. Es sei erwähnt, daß Terpentinöl bei der polarimetrischen Prüfung nicht zugegen sein darf. Eine sehr geringe Ablenkung im Halbschattenapparat kann eventuell von dem Sikkativ herrühren, wenn als solches eine Harzseife benutzt wurde.

Während die Säurezahl beim Leinöl im Durchschnitt 3·0 beträgt, kann sie beim Firnis auf 12 und bei stark eingedickten Ölen bis über 30 steigen. Auch freies Harz erhöht die Säurezahl.

Die Verseifungszahl des Leinöles wird durch die Firnisbereitung nicht wesentlich geändert. Firnisse mit einer Verseifungszahl 180—185 sind der Verfälschung mit Harzöl oder Mineralöl stark verdächtig, mit einer solchen unter 175 sicher verfälscht.

Die Jodzahl ist um so niedriger, je länger und höher ein Öl erhitzt war, und je mehr der Sauerstoff eingewirkt hat. Nur bei nachweislich jungen Ölen ist die Jodzahl ein Maß für den Gehalt an Linolen- und Linolsäure. Dagegen kann bei Ölen unbekannten Alters eine niedrige Jodzahl nicht nur durch fremde Beimischungen, sondern auch durch Oxydation oder Polymerisation verursacht worden sein. Ein Leinöl mit niedriger Jodzahl ist daher nicht von vornherein als ungeeignet für die Firnisfabrikation zu verwerfen.

Hefelmann[2]) fand für reine Handelsfirnisse Jodzahlen von 163—172·2, für mit Harzöl verfälschte 129·8—161·1. E. Wild fand bei drei reinen Leinölfirnissen Jodzahlen von 149·7—153·4, Filsinger über 160. Fahrion[3]) erhielt bei dickgekochten Leinölen Jodzahlen von 73·7 bis 101·3, und bei einem Leinöl, welches 1 Jahr in offener Flasche aufbewahrt war, die Jodzahl 151. Die mit leichtlöslichen Sikkativen hergestellten Firnisse können Jodzahlen zeigen, welche die des verwendeten Leinöles fast erreichen.

Genau dasselbe, was von der Jodzahl gesagt wurde, gilt auch von der Sauerstoffzahl (Gewichtszunahme). Man bestimmt die-

[1]) Filsinger, Chem.-Ztg. 1894. 1867.

[2]) Hefelmann, Pharm. Centralh. 1895. 685.

[3]) Fahrion, Zeitschr. f. ang. Chem. 1892. 6.

selbe am besten nach dem Tafelverfahren (Weger,[1]) Lippert[2])). (Vergl. das Kapitel Sauerstoffaufnahme.)

Weger fand für:

	Gewichtszunahme
Leinöl A	17 —18·7 %
Leinöl B	16·8—17·3 „
Dasselbe kurze Zeit auf 150° C. erhitzt	17 „
Dasselbe in der Kälte geblasen	16·7 „
Älteres Leinöl C	15·1—15·7 „
Dasselbe für Firnisbereitung angeblasen	14 —15 „
Standöl	10·7—11·1 „
Glättefirnis des Handels	14·6—14·8 „
Manganoxydhydratfirnis des Handels	14·7 „
Kaltbereitete Resinatfirnisse . . bis	17·6 „
Resinatfirnis 4 Stunden auf 150° bis 170° C. erhitzt	16·2 „
Bei Luftzutritt aufbewahrte Firnisse bis	11 „

Lippert erhielt bei sikkativreichen Firnissen größere Trockenkraft, aber geringere Gewichtszunahme als bei sikkativarmen.

Harzöl und Harz drücken die Sauerstoffzahl der Firnisse nicht herab.

Die Acetylzahl und der Gehalt an oxydierten Fettsäuren ist um so größer, je mehr der Sauerstoff eingewirkt hat (Lewkowitsch,[3]) Fahrion[4])). Fahrion fand in verschiedenen Sorten Leinölfirnis 0·6—31·6 % petroläther-unlösliche Fettsäuren: in dickgekochten Leinölen 0·5—7·6 %.

Den Metallgehalt eines Firnisses bestimmt man durch Ausschütteln mit warmer, verdünnter Säure, oder durch vorsichtiges Veraschen im Porzellantiegel mit Berücksichtigung des Umstandes, daß metallisches Blei etwas flüchtig ist. Es kommen nur Blei und Mangan und Spuren von Zink, Eisen und Calcium in Betracht. Größere Mengen Kalk deuten auf einen Gehalt an harzsaurem Kalk, der dem Firnis Härte verleiht.

Leinöl enthält bis ca. 1 % Unverseifbares (Thomson und Ballantyne).[5]) Durch Kochen zu Firnis wird auch bei längerer

---

[1]) Weger, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1897. 285; 1898. 213; Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 490 u. 507.

[2]) Lippert, Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 412; 1899. 511; 1900. 133.

[3]) Lewkowitsch, The Analyst 1899. 319; 1900. 64.

[4]) Fahrion, Zeitschr. f. ang. Chem. 1891. 540; 1892. 173; 1898. 782; 1902. 129.

[5]) Thomson u. Ballantyne, Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 236.

Dauer und höherer Temperatur dieser Gehalt nicht erhöht. Ein großer Gehalt an Unverseifbarem rührt also stets von Verfälschungen her. Es ist zu beachten, daß geringe Mengen Unverseifbares durch Harzsikkativ in den Firnis gelangen können. Ulzer fand bei 8 Firnissen, die mit Glätte und Mangansuperoxyd bereitet waren, 0·5—0·92 % Unverseifbares. Bach[1]) fand folgende Zahlen:

Kalt geschlagenes (Speise-)Leinöl	0·42 %
Warm gepreßtes Leinöl	0·32—0·92 %
Extrahiertes Leinöl	0·61—0·90 „
9 Jahre altes, baltisches Leinöl .	0·88 „
„Gekochte“ Firnisse	0·43—0·74 „
Kalt bereitete Firnisse	0·95—1·71 „
Leinöl mit 5 % harzsaurem Mangan bei 130° C. hergestellt.	1·71 „
Standöl	1·0 „

Unter normalen Verhältnissen werden also 2 % nicht erreicht.

Als Verfälschungsmittel von Leinöl und Firnis kommt hauptsächlich Harzöl in Betracht, welches sehr leicht durch die eben besprochenen Prüfungen, sowie durch Geruch und Geschmack nachgewiesen werden kann. Auch Mineralöl, welches jedoch nur in beschränktem Maße zugesetzt werden kann, da es das Trocknen zu stark beeinträchtigt, wird nach obigem leicht erkannt. Coreil[2]) weist größere Mengen von Harzöl im Leinöl dadurch nach, daß er mit alkoholischem Kali verseift und dann Wasser zufügt. Harzöl gibt sich durch eine Trübung zu erkennen. Nach Benedikt geben sich erheblichere Mengen unverseifbarer Substanzen in fetten Ölen durch die Trübung zu erkennen, die wäßriges Ammoniak in der alkoholischen Seifenlösung hervorruft. Lippert[3]) fand, daß auch reine Manganfirnisse Trübungen geben, und weniger als 15 % Harzöl oder Mineralöl in Firnissen auf diese Weise nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden können.

Die qualitative Prüfung auf Harz und Harzöl mit Hilfe der Storch-Morawskischen Reaktion ist bei Firnis unzuverlässig, da derselbe mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure eine rotbraune Färbung gibt (Ulzer).[4])

---

[1]) Bach, Zeitschr. f. öff. Chem. 1898. 167.
[2]) Coreil, Journ. Pharm. Chim. 1892. 185.
[3]) Lippert, Zeitschr. f. ang. Chem. 1897. 655; Chem.-Ztg. 1897. 775.
[4]) Ulzer, Mitteil. d. k. k. Technolog. Gewerbe-Museums in Wien 1896.

Geringe Mengen Harzpräparate lassen sich in Firnis nicht mit Sicherheit nachweisen.

Bei Leinölen deutet, wenn Mineralöl und Harzöl abwesend sind und die Trockenkraft gut ist, eine niedrige Jodzahl, niedrige Sauerstoffzahl, hohe Refraktion, Mangel an Feuchtigkeit beim Erhitzen auf 135° C. auf ein abgelagertes oder erhitzt gewesenes Produkt. Alte Leinöle zeigen einen eigenartig sauren Geruch.

Bei unverfälschten Firnissen läßt eine niedrige Jodzahl, niedrige Sauerstoffzahl, hohe Refraktion auf hocherhitzte, sogenannte „gekochte" oder mit Luft geblasene Produkte schließen. Erstere zeigen einen spezifischen Geruch. Hohe Jodzahl, hohe Sauerstoffzahl und niedrige Refraktion deutet auf einen „kaltbereiteten" Firnis.

Öllack (Lackfirnis). (Von Dr. M. Weger.)

Unter Öllack versteht man Gemische von trocknendem Öl, resp. Firnis mit Kopalen oder anderen Harzen, die mit Terpentinöl resp. dessen Surrogaten verdünnt sind. Der wichtigste Unterschied zwischen Öllack und Ölfirnis besteht in dem Gehalt des ersteren an Harz. Hierdurch ist auch die Verschiedenheit in der Verwendungsweise bedingt, obgleich der Verwendungszweck bei beiden Produkten der gleiche ist, nämlich einen Gegenstand durch den Anstrich zu verschönen und gegen die Einflüsse des Wassers oder der Atmosphärilien zu schützen.

Der Trockenvorgang ist beim Lackfirnis ein doppelter: erstens verdunstet das ätherische Öl, wobei es als Sauerstoffüberträger dienen kann, und zweitens wird das trocknende Öl unter Sauerstoffaufnahme fest. Auch die Kopale und Harze nehmen bei diesem Vorgang große Mengen Sauerstoff auf und hinterbleiben also in einem anderen Zustand, als sie ursprünglich waren (Weger).[1])

Man unterscheidet je nach dem Verhältnis von Harzkörper zu Öl: magere und fette Lacke, und in anderer Hinsicht Kopallacke (Bernsteinlack), Harzlacke und Mischlacke, wobei als Kopal hauptsächlich Kauri- und Manila-, seltener Sansibar-, Brasil-, Gabon- etc. Kopal in Betracht kommen, unter Harz nur äußerst selten freies Harz (Kolophonium), sondern meist harzsaure Salze — fast ausschließlich harzsaurer Kalk, selten Magnesia oder Baryt — oder Harzester zu verstehen sind.

Die Darstellung der Öllacke ist eine sehr verschiedene, bedingt durch die verschiedene Natur und das verschiedene Mischungsverhältnis der jeweiligen Ingredienzien und durch die

[1]) Weger, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 238.

verschiedene Verwendungsart, zuweilen aber auch durch die Phantasie des einzelnen Fabrikanten, die bei diesem Industriezweige noch eine Rolle spielen kann.

Die harten Kopale und Bernstein, die als solche nur sehr unvollkommen und langsam in wenigen Lösungsmitteln löslich sind, müssen zunächst geschmolzen, d. h. der trockenen Destillation unterworfen werden, wobei das richtige Erkennen des Endpunktes sehr wichtig ist. Bei dieser Operation destillieren bis zu 20 % und mehr Kopalöl (Bernsteinöl) ab, und der Rückstand ist nunmehr löslich. Er wird mit trocknendem Öl, resp. Firnis versetzt, längere oder kürzere Zeit oder auch gar nicht mit diesem verkocht und schließlich mit Terpentinöl verdünnt.

Die vielen Versuche, harte Kopale ohne Schmelzprozeß zur Lösung zu bringen, haben einen praktischen Erfolg bisher nicht gehabt. Direkt löslich sind nur gewisse Sorten Manila und alle Kolophoniumverbindungen. Man kann diese in Leinöl oder Firnis lösen, wie es zumeist geschieht, oder in Terpentinöl lösen und dann mit Firnis versetzen.

Die vollständige, chemische Analyse eines Öllackes ist nur in den seltensten Fällen ausführbar und noch seltener von Bedeutung für die Beurteilung des praktischen Wertes. Die Analyse erstreckt sich im wesentlichen nur auf die Bestimmung der mineralischen Bestandteile, die in Form von Firnis oder gehärtetem Harz eingeführt sind, und auf die Bestimmung des Terpentinöls. Den Gehalt an fettem Öl genau zu ermitteln, ist bei dem jetzigen Stand der Fett- und Harzchemie ebenso wenig möglich, wie den des Harzkörpers. Sehr oft kann man nicht einmal die Art des Harzes bestimmen, geschweige denn die Qualität desselben. Zur Beurteilung eines Öllackes im Laboratorium ist eine gewisse Summe praktischer Erfahrung nötig; den einzig sicheren Anhalt für den Wert gibt der versuchsweise Gebrauch. Man hat Apparate konstruiert, um durch Gleiten von verschieden belasteten Metallschneiden Härte und Elastizität eines Lackanstriches, den man wohl noch durch längeres Erhitzen auf 100° C. künstlich gealtert hat, zu bestimmen, doch haben alle diese Versuche nur sehr beschränkten Wert.

Was die Ausgangsmaterialien anlangt, so fällt die Untersuchung des ätherischen Öles und der Harze außerhalb des Rahmens dieses Buches; die Beurteilung der letzteren nach der Analyse ist in den meisten Fällen unmöglich.

Das Lackleinöl unterscheidet sich in einer Eigenschaft wesentlich vom Firnisleinöl: es muß nicht nur klar, sondern auch frei von gelösten „schleimartigen“ Körpern sein, es darf

nicht „brechen“, d. h. beim schnellen Erhitzen auf 280°—300° C. keine Flocken ausscheiden. Man führt diese Prüfung im Reagenszylinder aus und erhitzt rasch über freier Flamme. Rohes, frisches Leinöl zeigt bei 130° C. ein leichtes Schäumen infolge von Wasserabgabe, bei 260° C. erfolgt die Abscheidung voluminöser Flocken. Hierbei wird das Öl hell, verliert die orangegelbe Farbe und bekommt einen Stich ins Grüne. Ein Schleimgehalt des Öles würde, da der geschmolzene Kopal über 300° heiß ist, sofort den ganzen Sud verderben. Auch im übrigen spielt beim Öllack die Qualität des Leinöles eine größere Rolle als beim Firnis.

Als Lackleinöl verwendet man vielfach das kaltgepreßte Öl, den Vorlauf. Nicht alle Provenienzen eignen sich gleich gut, nur die „mageren Öle“ (29°—30° am Fischerschen Oleometer) sind brauchbar — Petersburg, Libau, Riga, Königsberg, — weniger gut die amerikanischen, Asow, Odessa, nicht wohl zu verwenden die „fetten“, leichten (mehr als 31°) wie Bombay, Kalkutta etc. Baltisches Leinöl trocknet in höchstens 5 Tagen hart und „klebfrei“, Laplata und indisches behält eine gewisse Klebrigkeit bei. Leinöl geringerer Qualität kommt gefälschtem Leinöl gleich. Schleim mindert übrigens nicht die Trockenkraft. Bei Luftzutritt gelagertes Öl trocknet rascher. Das im Handel befindliche Lackleinöl ist oft schon auf höhere Temperaturen erhitzt gewesen, um durch Entschleimung längeres Lagern zu ersparen, zuweilen ist es auch „angeblasen“.

Außer Leinöl kommt für Lacke das chinesische Holzöl, in einzelnen Fällen wohl auch Cottonöl in Betracht, ferner dickgekochtes Öl (Dicköl, Standöl); dickgeblasenes Öl ist nicht verwendbar. Über die Untersuchung dieser vergl. die einzelnen Kapitel, sowie das Kapitel Firnis.

Bei einem fertigen Lack hat man zunächst Farbe, Geruch und Viskosität zu beurteilen. Den Terpentinölgehalt bestimmt man annähernd durch einstündiges Erhitzen im Trockenschrank auf 170° C. Man kann auch vorsichtig im Tiegel über freier Flamme abdampfen und erhält bei einiger Übung fast noch bessere Resultate. Wichtig für die Charakterisierung eines Öllackes ist die Bestimmung des Glührückstandes, der bei reinem Kopallack nur gering sein darf, d. h. außer Blei und Mangan nur Spuren Kalk enthalten darf. Finden sich größere Mengen Kalk (Baryt, Magnesia), so können dieselben nicht durch das Sikkativ in den Lack gelangt sein, sondern es liegt ein Harzkalklack oder Mischlack vor, wobei man aus dem Gehalt an Kalk annähernd die Menge harzsauren Kalkes berechnen kann, da nach der Zusammensetzung der meisten technischen Produkte 1 Teil Calcium (Ca)

ungefähr 25 Teilen Harzkalk entspricht. Die Abwesenheit von Kalk und dergl. bedingt jedoch noch nicht die Abwesenheit von Harz, da dasselbe auch als Ester vorhanden sein kann.

Zur Trennung von Kolophonium und fettem Öl kann man sich nach durchgeführter Verseifung ev. der Methoden von Twitchell oder Gladding bedienen; bei anderen Harzen sind dieselben nicht anwendbar.

Es ist zu beachten, daß Harz und besonders Kopale unverseifbare Substanzen enthalten.

Die Prüfungen betreffs Konsistenz, Abreißbarkeit, Verhalten gegen Wasser, gegen Farben, besonders Bleiweiß etc. sind dem jeweiligen Verwendungszweck des Lackes anzupassen und nur vom praktisch Erfahrenen auszuführen.

Linoleum.

Unter Linoleum versteht man ein durch Oxydation von Leinöl durch den Sauerstoff der Luft oder mit Hilfe von Salpetersäure[1]) erhaltenes, kautschukähnliches, gelb bis braungelb gefärbtes Produkt, welches in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich ist, und ein über 1 liegendes, spezifisches Gewicht besitzt.

Eine Reihe von Elementaranalysen von rohen, und auf verschiedene Weise für die Linoleumfabrikation oxydierten Leinölen ist in der folgenden Zusammenstellung von Rowland Williams[2]) enthalten.

Bestandteile	Rohe Leinöle		Für die Linoleumfabrikation oxydierte Leinöle						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Kohlenstoff .	75·03	75·40	74·32	69·74	69·52	64·74	65·40	68·64	64·38
Wasserstoff .	10·78	10·64	10·04	9·57	9·49	9·01	9·00	9·24	9·01
Sauerstoff .	14·19	13·96	15·64	20·69	20·99	26·25	25·60	22·12	26·61

A. Reh beschreibt die Fabrikation von Linoleum wie folgt: Gut abgelagertes, meist aus russischer Saat geschlagenes Leinöl wird mit Salpetersäure bestimmter Konzentration gekocht. Hierbei soll Glycerin abgespalten werden und die Oxydation der Leinölsäuren vor sich gehen.

Das derart veränderte Leinöl wird nun in einen Bassinwagen gepumpt, aus welchem es, während sich der Wagen langsam fort-

[1]) A. Reh, Chem.-Ztg. 1892. 350.
[2]) Analyst 1898. 253.

bewegt, auf ein Gewebe ausrieselt. Durch heiße Luft wird die eine große Oberfläche darbietende Ölschicht völlig oxydiert, und bildet zuletzt eine Haut auf dem Gewebe. Durch Wiederholung dieses Vorganges kann die Schichte Linoleum in beliebiger Dicke hergestellt werden.

In der Fabrikation des Linoleums spielen ferner noch Füllmaterialien, von welchen Korkpulver am häufigsten angewendet wird, eine große Rolle.

Nach einem Patente von Hertkorn[1]) soll die Oxydation des Leinöles erst nach erfolgter Mischung mit auflockernder Füllmasse (Kork, Holzmehl etc.) mit Hilfe von heißer Luft vorgenommen werden. Hertkorn erwähnt auch den Zusatz von Erdalkalisalzen und Erdalkaliseifen, welche die Erhitzung bei der Oxydation herabmindern und dem Linoleum eine sammetartige Glätte erteilen sollen. Auch Kolophonium und Resinate (harzsaure Magnesia) sollen der Linoleummasse zugesetzt werden.

Durch ein Zusatzpatent zu dem Patente Hertkorns[2]) wird auch die Beimischung von Fettsäuren trocknender Öle zu den Ölen (in erster Linie Leinöl) geschützt.

Pinette[3]) hat einige Proben Linoleum analysiert und folgende Resultate erhalten:

	No. 1 %	No. 2 %	No. 3 %
Feuchtigkeitsgehalt	3·39	3·01	3·41
In Äther löslicher Anteil	11·43	10·60	19·58
In Äther unlösl. Anteil, organisch (Kork, oxyd. Leinöl etc.)	77·24	73·63	54·16
Kieselsäure	2·94	3·99	4·31
Kalk und Alkalien	1·31	2·04	9·07
Eisenoxyd	1·78	1·79	8·86
Aluminiumoxyd	1·91	4·94	0·61

2. Holzöl, Ölfirnisbaumöl.[4])

Huile de bois. — Japanese Woodoil.

Dieses Öl wird aus den Samen des Ölfirnisbaumes, Aleurites cordata (Elaeococca vernicia) in China und Japan gewonnen. Da es mehrere Spielarten des Holzölbaumes gibt, ist die Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Öles erklärlich. Das

---

[1]) D. R.-P. No. 100917 vom 21. Mai 1897.

[2]) D. R.-P. No. 101838 vom 1. Februar 1898.

[3]) Chem.-Ztg. 1892. 16. 282.

[4]) Bull. Soc. Chim. 26. 286; Davies u. Holmes, Pharm. Journ. 1885. 634 u. 636; J. H. B. Jenkins, Journ. Soc. Chem. Ind. 1897. 193; Analyst 1898. 113; R. Williams, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 304.

Holzöl, Ölfirnisbaumöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Brechungsexponent
Bei 15° C.: 0·940 (Davies u. Holmes),	unter — 17° C. (Jenkins)	96—96·4 (Jenkins)	211(?) (Davies u. Holmes)	159—161 (De Negri u. Sburlati)	1·503 (Jenkins)
0·936 (De Negri u. Sburlati),		96·3—96·66 (R. Williams)	155·6—172(?) (De Negri u. Sburlati)	149·7—165·7 (Jenkins)	
0·9413—0·9432 (R. Williams).			190·7—196·1 (R. Williams)	155·4—165·6 (Williams)	
Bei 15·5° C.: 0·9343—0·9385 (Jenkins).			194 (Ulzer)	162 (Ulzer)	
			194 (Jenkins)		

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl	Bromzahl, thermometrisch
30°—37° C. (Jenkins)	34° C. (Jenkins)	144·1—150·1 (Jenkins)	21°—22·1° C. (Jenkins)
43·8° C. (De Negri u. Sburlati)	31·2° C. (De Negri u. Sburlati)	159·4 (De Negri u. Sburlati)	
40—49·4° C. (R. Williams)	37·1—37·2° C. (Williams)		

Öl[1]) kommt in China in verschiedenen Sorten unter den Namen „Pai Yu", „Hsin-Yu" und „Hung-Yu", ferner als Canton- und Hankowöl in den Handel. Von den beiden letzteren Sorten ist das Cantonöl geschätzter und teurer. Die Nüsse enthalten durchschnittlich 48 % Schalen und 52 % Kerne. Die Kerne liefern bei der Extraktion ca. 58 % Öl. Bei der ersten Pressung werden ca. 43, und bei der zweiten weitere ca. 10 % Öl gewonnen. Das

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 178.

Öl erster Pressung ist hellgelb, das der zweiten Pressung orangefarbig und viskoser als das Öl der ersten Pressung. Aus nicht angefaulten Kernen kaltgepreßtes Öl enthält nur sehr wenig freie Fettsäuren. Solches Öl zeigt auch den charakteristischen, unangenehmen Holzölgeruch und Geschmack nur äußerst schwach. Gut verschlossen aufbewahrt bleibt es auch ziemlich ohne Geruch. Der Luft ausgesetzt nimmt es jedoch bald den charakteristischen Holzölgeruch an. Die angeführte Tatsache bekräftigt die Ansicht Ulzers,[1]) daß die Ursache des Geruchs in einer durch den Luftsauerstoff bewirkten Oxydation zu suchen ist. Das frische Holzöl und die Preßrückstände von demselben sind giftig.

Holzöl löst sich in Äther, Petroläther und Chloroform auf, es ist jedoch beinahe unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. Durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff und darauffolgendes Abdampfen des Lösungsmittels wird es in eine kristallinische Masse überführt. Es trocknet in dünner Schichte an der Luft in 24 Stunden. Nach Cloëz[2]) besteht es aus den Glyceriden der Ölsäure und Eläomargarinsäure.

Der Säuregehalt einer Probe auf Ölsäure berechnet wurde von De Negri und Sburlati zu 1·18 % gefunden. Jenkins fand in zwei Proben 1·83 resp. 3·84 % auf Ölsäure berechnete, freie Säuren, und Williams gibt für den auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Säuren im Holzöle die Grenzwerte 2·7—5·3 %. Der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen wurde von Jenkins zu 0·44—0·63 % und von Williams zu 0·49—0·69 % gefunden.

Die Viskosität zweier Proben fand Jenkins bei $15\frac{1}{2}$° C., bezogen auf Wasser von der gleichen Temperatur in Redwoods Viskosimeter zu 30·64 resp. 51·1. Eine der beiden erwähnten Proben zeigte die Becchische Reaktion stark, bei der zweiten fiel sie negativ aus. Die Valentasche Probe (Trübung der Eisessiglösung) ergab 44° C. resp. 47° C. Bei zweistündigem Erhitzen der Proben auf 200° C. unter Luftabschluß blieb eine Probe flüssig, sie verdickte sich jedoch bei weiterem, zweistündigem Erhitzen auf 250° C. und erstarrte beim Erkalten zu einer Gallerte. Die zweite Probe in gleicher Weise behandelt lieferte eine feste, elastische Masse. Mit zunehmender, beim Erhitzen eintretender Polymerisation wird Holzöl in allen Lösungsmitteln schwieriger löslich. Die thermometrische Bromzahl einer Probe zeigte insofern eine Anomalie, als sie erst mit der Zahl 7 multipliziert die Jodzahl

---

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 7.
[2]) Bull. Soc. Chim. 26. 286; 28. 23.

liefert, während bei anderen Ölen dieser Faktor normal 5·7 ist. Holzöl gibt keine Elaïdinreaktion. Von einigen Versuchen zur Desodorisierung des Holzöles, welche von Ulzer[1]) vorgenommen wurden, ergab das günstigste Resultat das Abblasen mit überhitztem Wasserdampf von 165° C. bei nachträglichem Erkaltenlassen unter Luftabschluß. Doch sei nochmals erwähnt, daß durch Oxydation an der Luft der unangenehme Geruch des Öles sich bald wieder einstellt. Holzöl soll in China oft mit Kottonöl verfälscht und selbst zur Verfälschung von Gurjunbalsam benutzt werden.

Es ist ein stark trocknendes Öl (mit Sikkativ behandelt trocknet es weitaus rascher als Leinölfirnis), welches in China und Japan als Firnisöl, zum Wasserdichtmachen des Holzes, zum Kalfatern der Barken und zum Lackieren der Möbel verwendet wird. Weitere Anwendung findet das Öl in der Fabrikation wasserdichter Stoffe und in der Wachstuchfabrikation.

3. Cedernußöl.[2])

Huile de noix de cèdre. — Cedarnutoil.

Spez. Gewicht	Erstarrungspunkt	Säurezahl	Hehnersche Zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe
Bei 15° C.: 0·930 (L. v. Schmoelling)	20° C. (Kryloff)	3·25 (L. v. Schmoelling)	91·97 (L. v. Schmoelling)	2 (Kryloff)	191·8 (L. v. Schmoelling)	159·2 (L. v. Schmoelling)	98° C., ausgeführt nach Archbutt (L. v. Schmoelling)
		1·09 (Kryloff)	93·33 (Kryloff)		191·8 (Kryloff)	149·5—150·5 (Kryloff)	

Fettsäuren.

Erstarrungspunkt	Säurezahl	Jodzahl	Acetylzahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren
11·3° C. (L. v. Schmoelling)	193 (L. v. Schmoelling)	161·3 (L. v. Schmoelling)	81·9 nach 6 täg. Stehen (L. v. Schmoelling)	280—290 (L. v. Schmoelling)	184·0 (L. v. Schmoelling)

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 7.

[2]) L. v. Schmoelling, Chem.-Ztg. 1900. 815; D. Kryloff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30. 924.

Dieses Öl stammt aus den Nüssen der sibirischen Zeder (Pinus cembra). Es ist goldgelb, besitzt einen angenehmen, milden Geschmack und löst sich leicht in Petroläther, Chloroform, Aceton und Amylalkohol, schwieriger in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol und sehr schwer in kaltem Alkohol.

Es enthält nach Kryloff und v. Schmoelling Palmitinsäure, ferner Linolsäure und sehr wenig Linolensäure und Ölsäure. Die Fettsäuren setzen beim Stehen einen kristallinischen Niederschlag ab, welcher hauptsächlich aus Palmitinsäure besteht. Bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren entsteht nach Kryloff hauptsächlich Sativinsäure und nur wenig Dioxystearinsäure. Den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren fand L. v. Schmoelling in einer Probe zu 3·77 %, und Kryloff zu 2 %. Unverseifbare Bestandteile fand v. Schmoelling in einer Probe 1·3 %, flüssige Fettsäuren (bestimmt nach Muter und de Koningh) 87 % und Glycerin 10·01 %.

Ein unter Verwendung von Manganborat als Sikkativ hergestellter Firnis war sehr dickflüssig und trocknete auf einer Glastafel in 48 Stunden.

Das Öl wird in Sibirien als Speiseöl verwendet.

4. Lallemantiaöl.[1]

Huile de Lallemantia. — Lallemantia oil.

Spezifisches Gewicht bei 20°—21° C.: 0·9336.

Erstarrt bei —35° C.

Hehnersche Zahl 93·3. — Reichertsche Zahl 1·55. — Verseifungszahl 185. — Jodzahl 162·1.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 22·2° C. — Erstarrungspunkt: 11·0° C.

Jodzahl der Fettsäuren: 166·7.

Das Öl stammt von der zu den Labiaten gehörigen Lallemantia iberica, Fisch et M., welche in der Umgebung von Kiew gebaut wird.

Das Öl ist sehr trockenfähig und übertrifft nach Richter in dieser Beziehung selbst das Leinöl. Dem Holzöl steht es jedoch an Trockenfähigkeit nach. Eine auf ein Uhrglas gegossene Probe war nach 9 Tagen mit einer dicken, harzartigen Haut bedeckt.

10 g Öl von 18° C. erhitzten sich mit 2 g konzentrierter Schwefelsäure auf 120° C.

---

[1]) Hanausek, Zeitschrift des österr. Apotheker-Ver. 1887. 30; Richter, Landwirtsch. Versuchsst. 34. 382.

Bei der Elaïdinprobe (10 g Öl, 5 g Salpetersäure von 1·4 spez. Gew. und 1 g Quecksilber) scheidet es nach 3 Minuten langem Schütteln eine dunkelrote, teigige Masse aus.

5. Kandelnußöl.[1])

Bankulnußöl. — Huile de noix de chandelle. — Candle nut oil.

Spez. Gewicht	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl	Refraktometeranzeige
Bei 15° C.: 0·923 (Cloëz), 0·920—0·926 (De Negri). Bei 15·5° C.: 0·9257 (Lewkowitsch).	95·5 (Lewkowitsch)	184—187·4 (De Negri) 192·6 (Lewkowitsch)	136·3—139·3 (De Negri) 163·7 (Lewkowitsch)	9·8 (Lewkowitsch)	In Zeiß' Butterrefraktometer bei 15° C.: 75·5—76 (De Negri) Bei 20° C.: 78·5 Bei 25° C.: 76 (Lewkowitsch)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl
20°—21° C. (De Negri)	13° C. (De Negri)	142·7—144·1 (De Negri)

Das Öl wird aus den Samen der in China, Indien, auf Ceylon, Java, den Molukken und in Neu-Kaledonien vorkommenden Euphorbiaceae Aleurites moluccana Willd. (Jatropha moluccana Ham.) gewonnen. Die Nüsse (Bankulnüsse, Kandelnüsse, Kemirinüsse) enthalten ca. 60·5 % eines dickflüssigen Öles, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur Stearin abscheidet. Die in der Literatur enthaltenen Angaben über dasselbe enthalten manche Widersprüche, die nur z. T. daraus zu erklären sind, daß Öle verschiedener Pressung untersucht wurden.

Nach Bornemann ist es klar, farblos oder gelblich, von angenehmem Geruch und Geschmack, jedoch wegen seiner purgierenden Eigenschaften als Speiseöl nicht verwendbar. Es ist ein stark trocknendes Öl, welches in der Trockenfähigkeit dem Holzöle jedoch nachsteht. Eine Probe des Öles 25 Tage lang in einer geschlossenen Glasröhre dem Sonnenlichte ausgesetzt, blieb

[1]) Lach, Chem.-Ztg. 1890. 14. 871; De Negri, Österr. Chem.-Ztg. 1898. 202; Lewkowitsch, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 156.

flüssig, während in gleicher Weise behandeltes Holzöl fest wird (De Negri).

Eine von Nördlinger[1]) untersuchte, 3 Jahre alte Probe enthielt 56·4 % freier Fettsäuren auf Ölsäure berechnet. Der Gehalt an in Petroläther unlöslichen Oxyfettsäuren wurde von Lewkowitsch in einer Probe zu 0·21 % gefunden.

Eine von Lach untersuchte Kandelnußölprobe, wohl ein Öl letzter Pressung oder vielleicht Kandelnußstearin, war salbenartig, schmolz bei 24° C. und erstarrte bei 21° C. Das Fett war hellockergelb, zeigte Wanzengeruch und erstarrte an Licht und Luft hornartig. Vollständig löslich in Benzin, war es wenig löslich in Alkohol, die alkoholische Lösung reagierte sauer. Lach fand: Hehnerzahl: 94·56, Jodzahl: 118, Schmelzpunkt der Fettsäuren: 65·5° C., Erstarrungspunkt: 56° C. Die Fettsäuren zeigten amorphes Gefüge. Demnach war das Fett zur Kerzenfabrikation unbrauchbar.

6. Nachtviolenöl.[2])

Rotrepsöl. — Huile de julienne. — Garden rocket oil.

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·928—0·934.
Erstarrt bei —22° bis —23° C.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20°—22° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 14°—16° C.
Verseifungszahl: 191·8.
Jodzahl: 154·9—155·3.
Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe: 125° C.
Jodzahl der Fettsäuren: 157.

Dieses aus den Samen von Hesperis matronalis gewonnene, etwas bitter schmeckende Öl ist grün gefärbt und wird beim Aufbewahren braun. Bei der Becchischen Probe gibt dieses Cruciferenöl eine schwache Bräunung. Es enthält geringe Mengen von Schwefel und findet als Brennöl Verwendung.

7. Hanföl.

Oleum Cannabis. — Huile de chanvre, de chenèvis. — Hemp seed oil. — Olio di canape.

Das Hanföl wird aus den Samen des Hanfes, Cannabis sativa, gewonnen. Frisch gepreßt ist es hellgrün bis grünlich gelb, wird aber mit der Zeit braungelb. Es hat einen eigentümlichen Geruch,

---

[1]) Fres. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889. 183.

[2]) De Negri u. Fabris, Annali del Laborat. Chim. delle Gabelle 1891 bis 1892. 151.

Hanföl.

Spez. Gewicht	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige im Oleorefraktometer
Bei 15° C.: 0·9255 (Souchère), 0·925—0·931 (Allen), 0·9276 (Fontenelle), 0 9270 (Chateau), 0·9255 (Massie), 0·9280 (De Negri u. Fabris).	Dick bei — 15° C. Erstarrt bei — 27° C.	193·1 (Valenta) 192·8 (De Negri u. Fabris) 192—194·9 (Shukoff)	143 (v. Hübl) 157·5 (Benedikt) 140·5 (De Negri u. Fabris) 157—166 (Shukoff)	98° C. (Maumené) 95—99° C. (De Negri u. Fabris)	+ 30 bis + 34 (Jean)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Acetylzahl
19° C. (v. Hübl)	15° C. (v. Hübl)	280·5 (Benedikt u. Ulzer)	122·2—125·2 (Morawski u. Demski)	7·5 (Benedikt u. Ulzer)
17°—19° C. (De Negri u. Fabris)	14°—16° C. (De Negri u. Fabris)		141 (De Negri u. Fabris)	

milden Geschmack und trocknet sehr leicht. Es löst sich in 30 Teilen kalten Alkohols; seine Lösung in 12 Teilen kochenden Alkohols scheidet beim Erkalten Stearin aus.

Das Öl enthält neben den Triglyceriden der Stearinsäure und Palmitinsäure vornehmlich Linolsäure neben wenig Linolen- und Isolinolensäure (Bauer, Hazura, Grüssner).

Charakteristische Farbenreaktionen des nicht raffinierten Hanföls sind die folgenden:

Beim Kochen mit Natronlauge (spez. Gew. 1·340) entsteht eine braungelbe, feste (bei Leinöl eine gelbe, flüssige) Seife.

Schwefelsäure färbt Hanföl (ebenso Leinöl) intensiv grün.

Ein Gemisch von gleichen Teilen Wasser, konzentrierter

Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gibt beim Vermischen mit dem 5fachen Volumen Öl eine Grünfärbung, welche sodann in Schwarz übergeht und erst nach 24 Stunden rotbraun wird.

Konzentrierte Salzsäure färbt frisches Öl grasgrün, älteres gelbgrün.

Reines Hanföl läßt sich leicht an seiner sehr hohen Jodzahl erkennen. Gemenge, welche dieselbe Jodzahl zeigen, könnten in erster Linie mit Hilfe von Leinöl hergestellt werden, dessen Preis aber höher ist, so daß umgekehrt Leinöl mit Hanföl verfälscht wird. Außerdem gibt verfälschtes Hanföl nicht die Schwarzfärbung mit Salpeterschwefelsäure. Es findet zur Erzeugung von geringerwertigen Firnissen und auch in der Seifenfabrikation Verwendung. Über seinen Nachweis in Leinöl s. dort.

8. Nußöl.

Walnußöl. — Oleum Juglandis, Oleum Nucum Juglandis. — Huile de noix. — Wal nut oil, Nut oil. — Olio di noce.

Wird aus den Samen des Walnußbaumes, Juglans regia, gewonnen. Das kaltgepreßte Öl ist dünnflüssig, farblos oder hellgrünlichgelb, von angenehmem Geruch und Geschmack, das warmgepreßte ist grünlich, von scharfem Geschmack und Geruch.[1])

Das Öl bedarf mehr als 100 Teile kalten, ca. 60 Teile heißen Alkohols zu seiner Lösung. Beim Erkalten scheiden sich Fettsäurekristalle aus.

Es enthält vornehmlich die Glyceride der Linolsäure, der beiden Linolensäuren, der Ölsäure, Myristinsäure und Laurinsäure.

Die Säurezahl einer Probe fanden Crossley und Le Sueur[2]) zu 10·07.

Eine Verfälschung mit Leinöl erkennt man an der höheren Jodzahl und durch die Maumenésche Probe. Zusätze von schwach oder nicht trocknenden Ölen lassen sich durch eine erniedrigte Jodzahl nachweisen.

Es findet bei der Herstellung von Firnissen Verwendung.

Einige Proben des Öles des schwarzen Walnußbaumes Juglans nigra wurden von L. F. Kebler[3]) untersucht und folgende Konstanten erhalten:

---

[1]) Nach einem Patente von Th. C. Graham, J. H. Kellog und W. K. Kellog (D. R.-P. No. 109237) sollen zur Ölgewinnung die Nüsse bei 150°—180° C. geröstet und die entschälten Kerne zu Brei zerrieben und mit Wasser von 55° C. (32 l Wasser auf 100 kg Nüsse) behandelt werden, wobei das Öl an die Oberfläche tritt.

[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 989.

[3]) Amer. Journ. Chem. Soc. 1901. 73. 173.

Nußöl.

Spez. Gewicht	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige
Bei 12° C.: 0·928 (Saussure). Bei 15° C.: 0·926 (Souchère), 0·925—0·926 (Allen), 0·9265 (De Negri u. Fabris), 0·925—0·9265 (Kebler), 0·9255—0·9260 (Petkow). Bei 15·5° C., auf Wasser von 15·5° C. bezogen: 0·9259 (Crossley u. Le Sueur). Bei 25° C.: 0·919. Bei 94° C.: 0·871 (Saussure).	Dick bei — 15° C., erstarrt bei — 27·5° C.	196·0 (Valenta) 188·7 (Dieterich) 194·4 (Maben) 193·81 bis 197·32 (De Negri u. Fabris) 192·5(Crossley u. Le Sueur) 186—197 (Kebler)	143 (v. Hübl) 147·9—151·7 (Dieterich) 145·7(Hazura) 143·3 (Peters) 144·5—145·1 (De Negri u. Fabris) 147·9—148·4 (Petkow)[1] 143·1 (Crossley u. Le Sueur) 142—151·7 (Kebler)	101° C. (Maumené) 96° C. (De Negri u. Fabris)	Im Oleorefraktometer + 35 bis + 36 (Jean) In Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C.: 67—68 (Petkow) 64·8 (Crossley u. Le Sueur)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Acetylzahl
20° C. (v. Hübl) 16°—18° C. (De Negri u. Fabris) 16°—20° C. (Kebler)	16° C. (v. Hübl)	273·5 (Benedikt-Ulzer)	150·05 (De Negri u. Fabris)	7·6 (Benedikt-Ulzer)

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9215.[2])
Säurezahl: 8·6—9·0.

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1901. 826.
[2]) Diese Konstanten beziehen sich auf das Öl des schwarzen Walnußbaumes Juglans nigra.

Hehnersche Zahl: 93·77.
Reichert-Meißlsche Zahl: 15 (?).
Verseifungszahl: 190·1—191·5.
Jodzahl: 141·4—142·7.
Auf — 12° C. abgekühlt trübt sich dieses Öl.

9. Safloröl.[1])

Huile de saflore. — Safflowerоil.

Spez. Gewicht	Hehnersche Zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktometeranzeige
Bei 0° C.: 0·934—0·936 Bei 15·5° C.: 0·916—0·925 (Tylaikow) Bei 15·5° C., bezogen auf Wasser von 15·5° C.: 0·9251—0·9280. (Crossley u. Le Sueur) Bei 20° C.: 0·9227 (Jones)	95·3 (Crossley u. Le Sueur)	186·6—192·5 (Crossley u. Le Sueur) 194—194·8 (Jones) 195·4 (Shukoff) · 172 (?)—194 (Tylaikow)	0·69—0·88 (Tylaikow)	129·8—149·9 (Crossley u. Le Sueur) 143—144·5 (Jones) 141·6 (Shukoff) 126—130 (Tylaikow)	In Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C.: 65·2 (Crossley u. Le (Sueur)

Dieses Öl wird aus den Samen des Safflors (Carthamus tinctorius) gewonnen, welche etwa 20—25 % von demselben liefern. Die hauptsächlich in Indien, aber auch im südlichen Rußland gebaute Pflanze kommt in zwei Varietäten, der dornigen und der nicht dornigen vor. Das Öl wird sowohl aus den Samen der kultivierten, als auch der wildwachsenden Pflanze gewonnen.

An Säure wurden in dem Öle gefunden Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Linolsäure. Tylaikow[2]) vermutet ferner noch die Gegenwart einer kleinen Menge Isolinolensäure in dem Öle.

Der auf Ölsäure berechnete Gehalt an freien Fettsäuren schwankte nach Crossley und Le Sueur bei 9 Proben zwischen 0·19 und 2·08 %, bei einer Probe ergab er sich zu 5·04 %. Tylaikow fand ihn in einer Probe extrahierten Öles zu 0·62 % und einem gepreßten Öle zu 5·2 %.

---

[1]) Jones, Chem.-Ztg. 1900. 272; Crossley u. Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 989.

[2]) Nachrichten des Moskauer landw. Institutes nach Chem.-Ztg. Rep. 1902. 85.

Das Öl ist in seinen reinen Sorten lichtgelb gefärbt und besitzt einen angenehmen Geruch und Geschmack.

Es dreht die Polarisationsebene nach rechts und findet als Speise- und Brennöl und in Indien auch zum Kalfatern der Schiffe Verwendung.

Eine aus den Samen von Carthamus oxyacantha gewonnene Probe wurde von Crossley und Le Sueur untersucht und besaß die folgenden Konstanten:

Spez. Gew. bei 15·5° C., bezogen auf Wasser von 15·5° C.: 0·9270.
Säurezahl: 3·66.
Hehnersche Zahl: 95·44.
Verseifungszahl: 189·4.
Jodzahl: 135·49.
Refraktometeranzeige bei 40° C. 68·2.

10. Mohnöl.

Oleum Papaveris. — Huile d'œilette, d'oliette, de pavot du pays, Huile blanche. — Poppy oil, Poppy seed oil, Maw oil. — Olio di papavero.

Aus den Samen des Mohnes, Papaver somniferum. Kaltgepreßtes „weißes Mohnöl" ist farblos oder schwach goldgelb, fast geruchlos und von angenehmem Geschmacke, das „rote Mohnöl" stammt von der zweiten Pressung her und ist minderwertig. Das Mohnöl besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure (Hauptmenge) und Linolensäuren.

Rechenberg fand im Mohnöl 2·09, Salkowski 2·29 % freier Fettsäuren (auf Ölsäure berechnet). Nördlinger fand in 26 Proben gepreßten Speiseöls 0·70—2·86, im Mittel 1·92 %, in 5 Proben gepreßten, technischen Öles 12·87—17·73, im Mittel 15·37 %, in 5 Proben extrahierten Öles 2·15—9·43, im Mittel 4·72 % freier Fettsäuren. Crossley und Le Sueur[1]) konstatierten in 4 Proben zwischen 1·60 und 2·77 % schwankende Mengen an freien Fettsäuren.

Mohnöl wird nur selten und dann meist mit Sesamöl verfälscht, welches sich durch die erniedrigte Jodzahl und die Baudouinsche Probe (s. Sesamöl) erkennen läßt. Seine Auffindung in anderen Ölen (s. Olivenöl) wird durch sein hohes spezifisches Gewicht und durch seine hohe Jodzahl erleichtert. Gegen Reagentien ist es sehr indifferent.

Mischt man 10 g der Probe mit 10 g Salpeterschwefelsäure (1 : 1), so färbt sich Mohnöl ziegelrot, Sesamöl grasgrün (Behrens).

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 989.

Mohnöl.

Spez. Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer
Bei 15° C.: 0·924 (Souchère), 0·924—0·937 (Allen), 0·9262 (Clarke), 0·927 (De Negri u. Fabris). Bei 15·5° C., bezogen auf Wasser von 15·5° C.: 0·9255 bis 0·9268 (Crossley u. Le Sueur). Bei 18° C.: 0·9245 (Stilurell). Bei 98° bis 99° C. (auf Wasser von 15·5° C.): 0·8738 (Allen).	— 18° C. (Girard) — 17° bis — 19° C. (Shukoff)	95·38 (Dietzel u. Kreßner) 94·97 (Crossley u. Le Sueur)	194·6 (Valenta) 192·8 (Moore) 197·7 (Dieterich) 193·6 (De Negri u. Fabris) 193—194 (Thörner) 189—196·8 (Crossley u. Le Sueur)	136 (v. Hübl) 134·0 (Moore) 137·6—143·3 (Dieterich) 134—135 (Souchère) 136·8—137·6 (De Negri u. Fabris) 138·6 (Ulzer) 134—135 (Thörner) 131 (Shukoff) 133·7—137·1 (Crossley u. Le Sueur)	74° C. (Maumené) 86°—88° C. (Archbutt) 87°—88·5° C. (De Negri u. Fabris)	Bei 25° C.: 74·5 (Mansfeld), 72 (Beckurts u. Seiler) Bei 40° C.: 63·4 (Crossley u. Le Sueur) Im Oleorefraktometer: + 23·5 bis 35 (Jean)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Acetylzahl
20·5° C. (v. Hübl) 20°—21° C. (De Negri u. Fabris) 20·5° C. (Thörner)	16·5° C. (v. Hübl) 16·5° C. (Thörner)	199 (Thörner)	279·1 (Benedikt-Ulzer)	139 (De Negri u. Fabris) 116·3 (Thörner)	13·1 (Benedikt-Ulzer)

Es wird vielfach als Speiseöl benutzt und auch als Zusatz zu anderen Speiseölen gegeben. Außerdem findet es als Firnisöl und als Brennöl Verwendung.

Lafay[1]) hat durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Mohnöl ein Jodöl bekommen, welches 40 % Jod enthält und in der Pharmazie verwendet werden soll.

Zwei Proben des Öles aus den Samen von Argemone mexicana (mexikanischer Mohn) wurden von Crossley und Le Sueur untersucht. Es ergaben sich die folgenden Konstanten:

Spez. Gew. bei 15·5° C. bezogen auf Wasser von 15·5° C. . .	0·9247—0·9259
Säurezahl	6—83·9 (?)
Hehnersche Zahl	95·07
Verseifungszahl	187·8—190·3
Jodzahl	119·91—122·53
Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C.	62·5

Die Probe mit der niedrigen Säurezahl besaß eine dunkelorange Farbe und einen schwachen aber charakteristischen Geschmack. Die an freier Fettsäure reiche Probe war grünbraun gefärbt und löste sich in 9—10 Volumteilen absoluten Alkohols bereits in der Kälte, während die andere darin unlöslich war.

In Indien findet dieses Öl als Brennöl und Medizinalöl Verwendung.

11. Bilsenkrautsamenöl.[2])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·929 (Mjoën, Schwanert).
Hehners Zahl: 94·7 (Mjoën).
Reichert-Meißlsche Zahl: 0·99 (Mjoën).
Verseifungszahl: 170 (Mjoën).
Jodzahl: 138 (Mjoën).
Acetylzahl: 0 (Mjoën).

Das fette Öl aus den Samen des Bilsenkrautes, Hyoscyamus niger, ist schwach gelblichgrün gefärbt, ziemlich dickflüssig, trocknet leicht (Mjoën) und besitzt einen milden Geschmack. Es enthält Trioleïn, Tripalmitin und, wie die Jodzahl zeigt, das Tri-

---

[1]) Apotheker-Ztg. 1901. 426.
[2]) Arch. Pharm. 232. 130; 234. 286—289; Chem.-Ztg. Rep. 1894. 96.

glycerid einer Fettsäure der Linol- und Linolensäurereihe, deren Natur noch nicht festgestellt ist.

Es löst sich in 17 T. absoluten Alkohols (Schwanert) und bleibt bei der Elaïdinprobe flüssig (Mjoën).

12. Nigeröl.

Spez. Gewicht	Erstarrungspunkt	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer
Bei 15·5° C., bezogen auf Wasser von 15·5° C.: 0·9248—0·9263 (Crossley u. Le Sueur)[1] Bei 15·5° C.: 0·9270 Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8738 (Allen)	— 9° C. (Allen)	0·11—0·63 (Crossley u. Le Sueur)	189—191 (Stoddart) 188·9—192·2 (Crossley u. Le Sueur)	132·9 (Archbutt) 133·5 (Wallenstein u. Finck) 126·6—133·8 (Crossley u. Le Sueur)	82° C. (Baynes) 81° C.° (Allen)	Bei 40° C.: 63 (Crossley u. Le Sueur)

Fettsäuren.

Spez. Gewicht	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren
Bei 100° C. (Wasser von 100° C. = 1): 0·8886 (Archbutt)	147·5 (Wallenstein u. Finck)

Nigeröl wird aus den Samen von Guizotia oleifera D. C. resp. Guizotia abyssinica gewonnen. Es wird hauptsächlich in Vorder- und Hinterindien gebaut, ist gelb, hat nußartigen Geschmack und gehört zu den schwach trocknenden Ölen. Ein Gemisch von gleichen Teilen Salpetersäure und Schwefelsäure erteilt dem Öle anfänglich eine schmutzig braungelbe, nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde eine schwarzbraune, erst nach vielen Stunden in Rotbraun übergehende Färbung (Schädler). Das Öl trocknet nach Allen bei 100° C. rasch ein und soll als Ersatz des Leinöls und zur Verfälschung

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 989.

von Rüböl dienen. Außerdem findet es als Speiseöl, Brennöl und Medizinalöl Verwendung.

13. Sonnenblumenöl.

Oleum Helianthi annui. — Huile de tournesol. — Sunflower oil. — Turnsol oil. — Olio di girasole.

Spez. Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige
Bei 15° C.: 0·9262 (Chateau), 0·924—0·926 (Allen), 0·9258 (Spüller), 0·9250 (Jean), 0·926 (De Negri u. Fabris), 0·936 (Dieterich), 0·9240 (Holde). Bei 90° C.: 0·919 (Holde).	— 16° bis — 18·5° C. (Bornemann) Bei — 17° C. teilweise fest (Holde).	95 (Spüller).	193—194 (Bornemann) 193—193·3 (Spüller) 188—189 (De Negri u. Fabris) 193 (Holde) 193—194 (Thörner) 192 (Jean).	129 (Spüller) 122·5—133·3 (Dieterich) 119·7—120·2 (De Negri u. Fabris) 135 (Holde) 129 (Thörner) 124 (Jean).	72°—75° C. (De Negri u. Fabris), 67·5° C. (Spüller).	In Zeiß' Butterefraktometer bei 25° C.: 72·2 (Beckurts u. Seiler) Im Oleorefraktometer + 35 (Jean) Brechungsindex bei 60° C.: 1·4611 (Thörner).

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
23° C. (Bach) 23° C. (Dieterich) 17°—22° C. (Peters) 22°—24° C. (De Negri u. Fabris) 23° C. (Thörner) 22° C. (Jean)	17° C. (Bach) 18° C. (Dieterich) 18° C. (De Negri u. Fabris) 17° C. (Thörner)	201·5 (Spüller) 201·6 (Thörner)	133·2—134 (Spüller) 124 (De Negri u. Fabris) 133—134 (Thörner)

Aus den Samen der gemeinen Sonnenblume, Helianthus annuus. Klar, hellgelb, angenehm riechend, von mildem Geschmack, langsam trocknend (Chateau).

Es besteht aus Linoleïn, Oleïn, Palmitin und wenig Arachin (?).

Eine Probe enthielt 0·31 % Unverseifbares und weder freie noch flüchtige Fettsäuren. Jean[1]) fand in einer Probe 3·1 % auf Ölsäure berechnete, freie Fettsäuren und 0·72 % unverseifbare Bestandteile. Die Sauerstoffabsorption mit Kupfer nach v. Hübl betrug nach 2 Tagen 1·97, nach 7 Tagen 5·02 %, die Sauerstoffabsorption der Fettsäuren nach 2 Tagen 0·85, nach 7 Tagen 3·56, nach 30 Tagen 6·3 %.

Salpetersäure vom spez. Gew. 1·37 gibt beim Schütteln mit Sonnenblumenöl keine Färbung, während bei Gegenwart von Cottonöl eine Braunfärbung auftritt. Mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, gibt Sonnenblumenöl eine goldgelbe Färbung, welche von einer graublauen, mit violetten Punkten begrenzten Zone umgeben ist. Alkoholische Silberlösung wird durch das Öl reduziert (Jean).

Dem Flüssigkeitsgrad nach nähert es sich nach Holde[2]) sehr dem Mohnöl. Es wird insbesondere in Rußland und Ungarn gewonnen und dient zur Seifen- und Firnisfabrikation, ferner als Brennöl. In Ostrußland wird es auch als Speiseöl verwendet.

Nach Jolles und Wild[3]) wird es anstatt Cottonöl auch als Verfälschungsmittel der Margarine zusetzt.

Zur Seifenerzeugung ist es nicht geeignet, da es sich schwer verseift. Es liefert eine weiche Seife.

14. Das Öl des Immergrünbaums.[4])

Spez. Gew. bei 15·5° C. bezogen auf Wasser von 15·5° C.	0·9386
Hehnersche Zahl	93·23
Reichert-Meißlsche Zahl	1·64
Verseifungszahl	189·7
Jodzahl	134·86
Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C.	64·5
Brechungsindex	1·4687

Dieses aus den Samen des Immergrünbaumes Amoora Rohituka hergestellte Öl ist klar und rotbraun gefärbt. Es ist nahezu geschmacklos und besitzt einen schwachen, etwas an Leinöl erinnernden Geruch. Crossley und Le Sueur fanden den auf

[1]) Ann. Chim. anal. appliqu. 1901. 6. 166; Chem.-Ztg. Rep. 1901. 209.
[2]) Mitt. a. d. kgl. Techn. Versuchsanstalt in Berlin 1894. 12. 36.
[3]) Chem.-Ztg. 1893. 17. No. 49.
[4]) Crossley u. Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 989.

Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren in einer Probe zu 4·28 %.

Es findet in Ostindien als Brennöl und für pharmazeutische Zwecke Verwendung.

15. Celosiaöl.[1])

Erstarrungspunkt des Fettes: —10° C.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 27°—29° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 19°—21° C.
Verseifungzahl: 190·5.
Jodzahl: 126·3.
Dieses aus den Samen von Celosia cristata stammende Öl ist grünlich braun gefärbt und in Alkohol nur wenig löslich.

16. Madiaöl.[2])

Oleum Madiae. — Huile de Madia. — Madia oil.

Spez. Gewicht	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe
Bei 15° C.: 0·9286 (Schädler), 0·9285—0·9286 (De Negri u. Fabris).	Heißgepreßt — 10° bis — 11° C. Kaltgepreßt — 25° C. (Schädler) — 10° bis — 20° C. (De Negri u. Fabris)	192·8 (De Negri u. Fabris)	117·5—119·5 (De Negri u. Fabris)	96°—101° C. (De Negri u. Fabris)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl
23°—26° C. (De Negri u. Fabris)	20°—22° C. (De Negri u. Fabris)	120·7 (De Negri u. Fabris)

Es wird aus den Samen der Ölmadie (Madia sativa), einer Composite, gewonnen und ist dunkelgelb, von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruche (Chateau).

Bei der Elaïdinprobe bleibt es weich. Diesem Verhalten und der Jodzahl nach steht es zwischen den trocknenden und nicht trocknenden Ölen. Das kalt gepreßte Öl dient als Speiseöl, das warm gepreßte als Brennöl, Schmieröl und in der Seifenfabrikation.

[1]) De Negri u. Fabris, Pharm. Post 1896. 29. 189.
[2]) Publ. delle Gabelle, II. 189. 107.

17. Fichtensamenöl.[1])

Huile de Pignon. — Fir seed oil.

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9285 (De Fontenelle), 0·9288 (Schädler), 0·9215 (De Negri u. Fabris).

Erstarrungspunkt: — 27° C. (Schädler).

Dieses aus den Samen der Fichte, Pinus abies, stammende Öl besitzt einen schwachen Terpentingeruch und trocknet verhältnismäßig langsam.

18. Kiefernsamenöl.[2])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9312 (De Fontenelle).

Erstarrungspunkt: —27° C.

Es stammt aus den Samen der Weißkiefer, Pinus sylvestris, ist leicht trocknend, und kann in der Firnisfabrikation verwendet werden.

19. Tannensamenöl.[3])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9215—0·9312 (De Negri und Fabris).

Erstarrungspunkt: —27° C. (Schaedler), —18° bis 20° C. (De Negri u. Fabris).

Verseifungszahl: 191 (De Negri u. Fabris).

Jodzahl: 119—120 (De Negri u. Fabris).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 16°—19° C. (De Negri u. Fabris).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 10°—15° C. (De Negri u. Fabris).

Jodzahl der Fettsäuren: 121·5° C. (De Negri u. Fabris.

Das Öl wird aus den Samen der Tanne, Pinus picea (Abies pectinata), gepreßt, besitzt schwachen Terpentingeruch und ist in seinen Eigenschaften den beiden vorhergehend besprochenen Ölen sehr ähnlich.

20. Indisches Lorbeeröl.[4])

Für dieses aus den Samen von Laurus indica stammende, dicke, braune Öl fanden De Negri und Fabris die folgenden Konstanten:

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9260.

Erstarrungspunkt: unter —15° C.

Verseifungszahl: 170.

Jodzahl: 118·6.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 24°—26° C.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 364.

[2]) ibid.

[3]) ibid.

[4]) Chem.-Ztg. Rep. 1896. 161.

Erstarrungspunkte: 18°—19° C.

Die auf Ölsäure berechnete Menge der freien Fettsäuren betrug in einer Probe 33 %.

21. Paprikaöl.[1])

Dichte bei 15·5° C.: 0·9316—0·9318.
Hehnersche Zahl: 90·72.
Reichert-Meißlsche Zahl: 5·2.
Verseifungszahl: 184·64—189·68.
Jodzahl: 112·03—116·24.
Acetylzahl; 63·95—66·23.
Brechungsexponent bei 15° C.: 1·489—1·490.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 22·2° C.
Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren: 282.
Jodzahl der Fettsäuren: 131·19—132·43(?).
Mittleres Molekulargewicht der festen Fettsäuren: 266.

Bezüglich der Viskosität steht das Paprikaöl dem Rüböl nahe. Es kann durch Extraktion des Paprikapulvers des Handels mit Äther oder Petroläther gewonnen werden und stellt eine dunkelrote, dicke Flüssigkeit von angenehmem Geruch und äußerst scharfem Geschmack dar. Es ist leicht löslich in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Kalter Alkohol löst es nur sehr wenig, heißer mehr, ähnlich verhält sich auch Eisessig. Bei der Elaïdinprobe liefert es eine salbenartige Masse. Eine von Szigeti untersuchte Probe besaß eine Säurezahl von 6·7 und gab bei der Maumenéschen Probe eine Temperaturerhöhung von 86° C. Der unverseifbare Anteil besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen und einem Lipochrom.

22. Isanoöl.[2])

Unguekoöl.

Dieses aus den Samen des Isanobaumes, einer Oleacee in dem französischen Kongostaate gewonnene Öl ist rötlich gefärbt und wird bei —15° C. noch nicht fest. Es ist dickflüssig und stark trocknend und besitzt einen fischähnlichen Geruch. Die Dichte beträgt bei 23° C. 0·973. Es löst sich nur wenig in 90 grädigem Alkohol und gibt bei der Maumenéschen Probe eine Temperaturerhöhung von 117° C. Bei der Elaïdinprobe gibt es eine rötliche, dickbreiige Masse. Die Fettsäuren des Öles besitzen die folgende Zusammensetzung:

---

[1]) Nach einer privaten Mitteilung des Herrn Ingenieur W. Szigeti.

[2]) Hébert, Bull. Soc. Chim. (3), 15—16. [15], 935—941.

15 % Ölsäure,
75 „ Linolsäure,
10 „ Isansäure (eine neue, feste Fettsäure).

Das Öl soll für dieselben Zwecke wie Leinöl Verwendung finden können.

23. Mohambaöl.[1])

Dieses Öl ist gelb, geruchlos und in 90 grädigem Alkohol nur sehr wenig löslich. Das spez. Gew. bei 23° C. ist 0·915, die Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe 55° C. Bei der Elaïdinreaktion liefert es eine gelbe, pastenartige Masse. Die flüssigen Fettsäuren scheiden beim Stehen bald eine feste, aus Äther in Blättchen kristallisierende Fettsäure ab, welche bei 34° bis 35° C. schmilzt und der Bromaufnahme nach in die Ölsäurereihe gehört. Ihre Eigenschaften stimmen mit keiner der bekannten Fettsäuren dieser Reihe überein. Die flüssige Fettsäure dürfte der Hauptsache nach Ölsäure sein.

Außer den beschriebenen, fetten Ölen sind noch das Tabaksamenöl von Nicotiana tabacum und das Resedasamenöl (Wauöl) von Reseda luteola in die Klasse der trocknenden Öle zu rechnen.

II. Schwach trocknende und nicht trocknende Pflanzenöle.

Von den wichtigeren, schwach trocknenden Ölen seien erwähnt: Leindotteröl, Maisöl, Cottonöl, Sesamöl, Rüböl, die beiden Senföle, Curcasöl, Krotonöl und Ricinusöl.

Die wichtigsten, sogenannten, nicht trocknenden Öle sind: Aprikosenkernöl, Pfirsichkernöl, Mandelöl, Arachisöl, Haselnußöl, Olivenöl und Olivenkernöl.

1. Leindotteröl.[2])

Deutsches Sesamöl. — Oleum Camelinae, Oleum Myagri. — Huile de cameline. — Cameline oil. — Olio di camelina.

Aus den Samen des Leindotters oder Butterrapses, Myagrum sativum Linn. = Camelina sativa Cez. (Familie der Cruciferen).

Das Öl ist goldgelb, schwach trocknend, von eigentümlichem Geruch und Geschmack. Da es ein Cruciferenöl ist, gibt es zuweilen die Schwefelprobe.

Die Fettsäuren des Leindotteröls sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Es enthält die Glyceride der Linolsäure, Ölsäure,

---

[1]) Hébert, Bull. Soc. Chim. (3), 15—16. [15], 935—941.
[2]) De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 555.

Leindotteröl.

Spez. Gewicht	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige im Oleorefraktometer
Bei 15° C.: 0·9329 (Clarke), 0·9259 (Massie), 0·9228 (Schädler), 0·9252 (Schübler), 0·9260 (De Negri u. Fabris), 0·9240 (Jean), 0·9270 (Shukoff)	— 18° C. bis — 19° C. (Chateau) — 17° C. bis — 18° C. (Shukoff)	188 (De Negri u. Fabris) 155? (Shukoff)	132·6 (Girard) 135·3 (De Negri u. Fabris) 152—153 (Shukoff)	117° C. (De Negri u. Fabris) 82° C. (Jean)	+ 32 (Jean)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl
18°—20° C. (De Negri u. Fabris)	13°—14° C. (De Negri u. Fabris)	136·8 (De Negri u. Fabris)

Palmitinsäure und Erucasäure, und nähert sich, wie auch die Jodzahl zeigt, in seinen Eigenschaften den trocknenden Ölen.

Seines billigen Preises halber wird es nicht verfälscht, sondern im Gegenteil als Zusatz zu Rüböl benutzt, dessen Jodzahl es erhöht. Der auf Ölsäure berechnete Gehalt an freien Fettsäuren wurde von Shukoff in einer Probe zu 0·4 % gefunden.

Es wird zur Herstellung weicher Seifen und auch als Brennöl verwendet.

2. Kürbiskernöl.[1])

Dieses vielfach als Speiseöl benutzte Öl wird aus den Samen des Kürbisses, Cucurbita pepo, gewonnen. Graham erhielt durch Extraktion aus den Kernen 25 % des rötlich gefärbten Öles. Dasselbe besitzt angenehmen Geschmack und Geruch und ist in Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform und in 20 T. absoluten Alkohols klar löslich. An der Luft trocknet es nach längerer Zeit zu einer gelblichen, durchsichtigen Haut ein.

Eine von Schattenfroh untersuchte Probe besaß eine Säurezahl 1·27. Graham fand in zwei untersuchten Proben (ein durch Extraktion selbst hergestelltes Öl und ein Handelsmuster) Säurezahlen von 18·9 resp. 3·5.

---

[1]) Schattenfroh, Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. u. Hyg. 1894. 8. 202; Poda, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1898. 625; Graham, Amer. Journ. f. Pharm. 1901. 352 nach Apothekerzeitung 1901. 517.

Kürbiskernöl.

Spez. Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer
Bei 15° C.: 0·9231 (Schädler), 0·923—0·925 (Poda), 0·9197-0·9208 (Graham). Bei 20° C.: 0·923 (Schattenfroh).	— 15° C. (Schädler) — 16° C. (Schattenfroh)	96·2 (Schattenfroh)	188·1 (Schädler) 188·7 (Schattenfroh) 188·4—190·2 (Poda) 192·5—195·2 (Graham)	121·5 (Henriques) 113·4 (Schattenfroh) 122·8—130·7 (Poda)	27·2 (Schattenfroh)	Bei 25° C.: 70·0—72·5 (Poda)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Mittleres Molekulargewicht
28° C. (Schädler) Beginn des Schmelzens: 26·5°—28·5° C. Ende des Schmelzens: 28·4°—29·8° C. (Poda)	24·5° C. (Schädler)	284·7 (Schattenfroh)

Nach den Angaben von Poda soll es öfters mit Cottonöl verschnitten werden.

3. Sojabohnenöl.[1])

Spez. Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe
Bei 15° C.: 0·9270 (Morawski u. Stingl), 0·9242 (De Negri u. Fabris).	8°—15° C. (De Negri u. Fabris)	95·5 (Morawski u. Stingl)	192·9 (Morawski u. Stingl) 192·5 (De Negri u. Fabris)	122·2 (Morawski u. Stingl) 121·3 (De Negri u. Fabris)	61° C. (Morawski u. Stingl) 59°—61° C. (De Negri u. Fabris)

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 568.

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl
28° C. (Morawski u. Stingl)	25° C. (Morawski u. Stingl)	115·2 (Morawski u. Stingl)
27°—29° C. (De Negri u. Fabris)	23°—25° C. (De Negri u. Fabris)	122 (De Negri u. Fabris)

Dieses aus den Samen von Soja hispida gewonnene Öl wird in China und Japan als Speiseöl verwendet.

Eine von Morawski und Stingl untersuchte Probe enthielt 0·22 % unverseifbarer Substanz und 2·28 % freier Fettsäuren auf Ölsäure berechnet.

4. Maisöl.[1])

Huile de maïs, de papetons. — Maize oil. — Olio di mais.

Das aus den Samen von Zea Mays gewonnene Öl erster Pressung ist goldgelb und ziemlich dickflüssig und besitzt einen schwachen an Getreide erinnernden Geruch und Geschmack. Das durch Extraktion der Trester gewonnene Öl ist rotbraun gefärbt. An unlöslichen Fettsäuren wurden im Maisöle aufgefunden: Stearinsäure und Palmitinsäure (Hoppe-Seyler), Arachinsäure und Hypogäasäure (Vulté und Gibson), Ölsäure (Hoppe-Seyler) und Linolsäure und Ricinoleïnsäure? (Rokitanski).[2]) An löslichen Fettsäuren sollen nach Vulté und Gibson im Maisöle vorkommen: Ameisensäure (?), Essigsäure (?), Capron-, Capryl- und Caprinsäure. Hopkins gibt für die Fettsäuren des Maisöles die folgende, mit den vorstehenden Angaben in starkem Widerspruche stehende Zusammensetzung an:[3])

3·66 % Stearinsäure,
44·85 „ Ölsäure,
48·19 „ Linolsäure und Linolensäuren.

Den getreideartigen Geruch und Geschmack verdankt das Maisöl einer geringen Menge eines flüchtigen Öles (Vulté und

[1]) Hart, Chem.-Ztg. 1893. 1522; Spüller, Dinglers Polyt. Journ. 264. 626; De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 565; Dulière, Corps gras ind. 1897. 255; Hopkins, Journ. Amer. Chem. Soc. 1898. 20. 948; Archbutt, Journ. Soc. Chem. Ind. 1899. 346; F. Vulté u. H. W. Gibson, Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 453; 1901. 1.

[2]) Rokitansky, Chem.-Ztg. 1894. 804.

[3]) Nach Vulté u. Gibson bestanden die unlöslichen Fettsäuren einer Probe aus 27·74 % festen und 72·26 % flüssigen Fettsäuren.

Maisöl.

Spez. Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Reichertsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige
Bei 15° C.: 0·9215 (Bornemann), 0·9215 (Spüller), 0·9215—0·9220 (De Negri u. Fabris), 0·9239 (Hart), 0·9245—0·9262 (Hopkins). Bei 15·5° C.: 0·9213—0·9215 (Vulté u. Gibson), 0·9243 (Archbutt). Bei 100° C.: 0·8711—0·8756 (Vulté u. Gibson).	— 10° C. (Schädler) — 10° bis — 15° C. (De Negri u. Fabris) — 36° C. (?) (Hopkins)	94·7 (Spüller) 95·7 (Hart) 88·21—92·78 (Vulté u. Gibson)	0·33 (Spüller) 4·2—9·9 (?) (Vulté u. Gibson)	188·1—189·2 (Spüller) 190·4 (De Negri u. Fabris) 198·8—203 (Dulière) 191·78-192·65 (Vulté u. Gibson) 189·7 (Archbutt)	119·4—119·9 (Spüller) 116·3 (Smetham) 111·2—112·6 (De Negri u. Fabris) 117 (Hart) 122 (Wallenstein) 122·3—122·55 (Dulière) 113·27—119·74 (Vulté u. Gibson) 122·7 (Archbutt)	11·12—11·49 (Vulté u. Gibson)	56° C. (?) (Spüller) 86° C. (De Negri u. Fabris) 60·5° C. (Hart) 79° C. (Jean) 81°—82° C. (Dulière) 81·6° C. (Archbutt)	In Zeiß' Butterrefraktometer bei 25° C.: 71·5 (Dulière) Im Oleorefraktometer bei 22° C.: + 22 (Dulière)

Fettsäuren.

Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
Bei 100° C.: 0·8529 (Vulté u. Gibson)	18°—20° C. (De Negri u. Fabris) 20° C. (Jean) 16°—18° C. (Dulière) 17°—23° C. (Hopkins)	14°—16° C. (De Negri u. Fabris) 13°—14° C. (Dulière)	198·4 (Spüller) 200·01 (Vulté u. Gibson)	125 (Spüller) 113—115 (De Negri u. Fabris) 120·98 (Vulté u. Gibson) 126·4 (Hopkins) Jodzahl der flüssigen Fettsäuren: 140·7 (Wallenstein u. Finck) 135·97 (Vulté u. Gibson) Jodzahl der festen Fettsäuren: 54·23 (Vulté u. Gibson)

Gibson). In Aceton ist es leicht, in Alkohol und Eisessig schwieriger löslich.

Eine dünne Schichte Maisöl trocknet auf einer Glasplatte bei 50° C. in 18 Stunden ein (Archbutt). Wird zur Lösung des Maisöles in Schwefelkohlenstoff ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gesetzt, so tritt nach 24 stündigem Stehen eine violette Färbung auf, welche durch den Phytosteringehalt bedingt sein soll (Vulté und Gibson). Das Öl selbst zeigt nach Schädler beim Versetzen mit Schwefelsäure eine charakteristische dunkelgrüne Färbung, welche einige Minuten andauert.

Den auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren fand Hart in einer Probe zu 0·75 %, Archbutt konstatierte in einer Probe 2·4 % freie Fettsäuren und Vulté und Gibson fanden in drei untersuchten Proben 1·14, 1·87 und 10·47 % freie Fettsäuren.

Der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen wurde von verschiedenen Analytikern zu 1·35—1·55 % [1·33—1·40 % (Hopkins) und 1·39—1·43 % (Vulté und Gibson)] gefunden. Die unverseifbaren Bestandteile enthalten neben Phytosterin Lecithin. Der Lecithingehalt wird für je eine Probe von Vulté und Gibson zu 1·11 % und von Hopkins zu 1·49 % angegeben.

Die bei 20° C. in Redwoods Viskosimeter bestimmte, auf

Wasser von 20° C. bezogene Viskosität wurde von Vulté und Gibson für zwei Proben von Maisöl zu 9·79 respektive 10·57 % gefunden.

Bei der Elaïdinprobe liefert es eine schmalzartige Masse.

In Mackeys Ölprüfer (s. S. 437) geprüft erwies sich Maisöl als ein etwas weniger feuergefährliches Öl als Cottonöl (Archbutt).

Es findet in der Seifenfabrikation, als Brennöl und Schmieröl Verwendung und wird auch dem Schweineschmalz verfälschungsweise zugemischt.

5. Weizenöl.[1])

Spez. Gewicht	Erstarrungspunkt	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer
Bei 15° C.: 0·9245 (De Negri u. Fabris)	0°—15° C. (De Negri u. Fabris)	2·8 (Späth)	182·8 (De Negri u. Fabris)	115·2 (De Negri u. Fabris)	Bei 25° C.: 92 (Späth)
Bei 100° C.: 0·9068 (Späth)			166·5 (Späth)	101·5 (Späth)	

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl
39·5° C. (De Negri u. Fabris)	29·7° C. (De Negri u. Fabris)	123·3 (De Negri u. Fabris)

Dieses von Triticum vulgare stammende Öl ist klar und von gelblichbrauner Farbe und besitzt einen eigentümlichen, an Weizenmehl erinnernden Geruch. Öle verschiedener Herkunft zeigen ziemlich bedeutende Unterschiede.

Eine von De Negri untersuchte Probe enthielt 5·65 % auf Ölsäure berechnete, freie Fettsäuren.

6. Kapoköl.[2])

Spez. Gew. bei 18° C.: 0·9199.
Hehners Zahl: 94·9.
Verseifungszahl: 181.

---

[1]) G. de Negri, Chem.-Ztg. 1898. 976.
[2]) Henriques, Chem.-Ztg. 1893. 1283.

Jodzahl: 116.

Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe: 95° C.

Spez. Gew. der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9162.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 29° C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 23°—24° C.

Jodzahl der unl. Fettsäuren: 108.

Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren: 293.

Es wird durch Pressen aus den Samen der der Baumwolle verwandten Malvacee Eiriodendron anfractuosum Dec. oder Bombax pentandrum (Kapok) gewonnen.

Es besitzt eine grünliche Farbe und schwachen, nicht unangenehmen Geruch und Geschmack, ist ziemlich viskos und scheidet bei längerem Stehen Stearin ab.

Mit Salpetersäure gibt das Öl eine mehr grünbraune Färbung. Es ist ziemlich schwer vollständig verseifbar und nähert sich im allgemeinen in seinen Eigenschaften dem Cottonöl.

Es wird von Ostindien aus in Holland eingeführt und in der Seifenfabrikation, seltener als Speiseöl verwendet.

7. Lindenholzöl.[1])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·938.

Erstarrt bei —10° C.

Verseifungszahl: 178·1.

Jodzahl: 111.

Mittleres Molekulargewicht der flüchtigen Fettsäuren: 92.

Mittleres Molekulargewicht der nicht flüchtigen Fettsäuren: 342.

Erstarrungspunkt der nicht flüchtigen Fettsäuren: 5·5° C.

Dieses im Holze von Tilia americana enthaltene Öl besitzt eine olivenbraune Färbung und ist verhältnismäßig reich an flüchtigen Fettsäuren.

8. Quittensamenöl.[2])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·922.

Hehners Zahl: 95·2.

Reichert-Meißlsche Zahl: 0·5.

---

[1]) Wiechmann, Amer. Chem. Journ. 17. 305. 308.

[2]) Arch. Pharm. 1899. 237. 358.

Verseifungszahl: 181·75.

Jodzahl: 113.

Die Samen von Cydonia vulgaris enthalten ca. 15 % dieses gelben, schwach mandelartig riechenden Öles.

Dasselbe enthält nach Herrmann eine flüssige, ungesättigte Fettsäure mit einer Hydroxylgruppe $C_{17}H_{32}(OH)COOH$, welche ein gelbes, schwach riechendes Öl vom spez. Gew. 0·893 (bei 15° C.) darstellt. Der Äthylester dieser Säure ist ein leicht bewegliches Öl, welches bei 15° C. ein spez. Gew. 0·886 besitzt. Das Quittensamenöl enthält außerdem mindestens zwei gesättigte Fettsäuren, darunter Myristinsäure.

9. Cottonöl oder Baumwollsamenöl.

Oleum Gossypii. — Huile de coton. — Cotton oil. — Olio di cotone.

Das Cottonöl wird aus den Samen der verschiedenen Arten der in Nordamerika, Ägypten und Indien gebauten Baumwollenstaude (Gossypium herbaceum) gewonnen. Das rohe Öl aus der kleinen, indischen Saat ist dunkelbraun, das aus der ägyptischen Saat hellrot. Indisches Öl setzt 9—13 % Schleim ab, ägyptisches nur ca. 4 %. Der Bodensatz ist beim indischen Öl lose und von rötlicher Färbung, beim ägyptischen hart und schwarz. Das gereinigte Öl ist gelb, ohne besonderen Geruch und Geschmack oder höchstens mit geringem, nußartigem Geschmack. Rührt man das rohe Öl mit Kalilauge um, so werden die oberen Schichten, welche mit der Luft in Berührung kommen, erst blau, dann violett bis schwärzlich, dann wird das Öl schwach gelb und die Lauge trennt sich mit etwas dunklerer Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure wird rohes Cottonöl lebhaft rot.

Eine Tonne (2000 Pfund) Baumwollsaat liefert durchschnittlich

	850	Pfund	Hülsen,
	25	„	Baumwollfasern,
	725	„	Baumwollsaatmehl,
und	275	„	Baumwollsamenöl.

Der Verlust, 125 Pfund betragend, ist Wasser, Staub etc.

Die Reinigung des rohen Öles besteht in der Entfernung der freien Fettsäuren, des braunen Farbstoffes und der sonstigen Verunreinigungen. Sie besteht in einer Behandlung mit Ätznatron in etwas größerer Menge, als zur Neutralisation der freien Säure nötig ist. Die Menge der anzuwendenden Lauge ist verschieden und schwankt im allgemeinen zwischen 4 % vom Gewichte des Öles einer Lauge von 6° Bé und 10 % einer Lauge von 15° Bé.

Die Lauge wird in das Öl eingerührt und damit 30—40 Minuten digeriert, wobei sich die Masse fast schwarz färbt, hierauf wird auf 120°—130° F. erhitzt, bis sich dunkle, braune Flocken abscheiden und die Masse gerinnt. Nach dem Absitzen wird das gelbe Öl abgezogen, durch Filtrieren in Filterpressen von suspendierten Bestandteilen befreit und mit 2—6 % Wasser oder mit Salzwasser von 10° Bé gewaschen. Bei Verwendung des letzteren setzt sich das Öl besser ab und erhält einen besseren Geschmack. Das gereinigte, hell strohgelbe, neutrale Öl (mitunter „summer yellow oil" genannt) wird als „prima" bezeichnet, wenn es fast geschmacklos ist, als „butter oil", wenn es einen geringen Geschmack besitzt. Durch Behandlung von „summer yellow oil" mit Fullererde, folgendes Filtrieren und eventuelle Nachbehandlung mit verdünnter Sodalösung (zur Entfernung des Geschmackes der Fullererde) wird das reinste Produkt „summer white oil" erhalten. Dieses raffinierte Öl wird in neuen Fässern aus Eichenholz, welche im Innern mit Wasserglas oder Paraffin ausgegossen sind, versandt.[1])

Das Öl setzt schon bei gewöhnlicher Temperatur, reichlicher in der Winterkälte, bedeutende Mengen „Stearin" ab, von welchen es durch Abpressen getrennt werden kann. Der flüssige Anteil bildet das Speiseöl, der feste das Baumwollstearin (Cottonstearin). Das Cottonöl gehört zu den schwach trocknenden Ölen und besteht hauptsächlich aus den Triglyceriden der Palmitinsäure, Ölsäure und Linolsäure nebst sehr geringen Mengen der Linolensäure. Es enthält außerdem noch, wie die Acetylzahl der Fettsäuren zeigt, eine geringe Menge von Oxyfettsäuren (Benedikt und Ulzer). Fahrion[2]) hat in einer 3 Jahre alten Probe einen Gehalt von 3·6 % in Petroläther unlöslichen Oxyfettsäuren gefunden. Papasogli[3]) fand im Cottonöl eine von ihm Cottonölsäure genannte Säure, welche der Ricinolsäurereihe angehören soll.

Nach Fahrion[4]) enthalten die Cottonölfettsäuren ca. 22 bis 26 % gesättigter Fettsäuren. Im Öle sind ferner ca. 73 % ungesättigter Fettsäuren enthalten, von welchen ca. 26·5 % auf Ölsäure und ca. 46·5 % auf Linolsäure entfallen.

Beim Erhitzen des Öles bei Luftzutritt steigt der Gehalt an Oxyfettsäuren (s. geblasene Öle).

Das Cottonöl enthält ferner eine geringe Menge eines aldehydartigen, unverseifbaren Körpers, welcher sich in Form eines

---

[1]) Kilgore, Oil, Paint and Drug Rep. Bd. 55. No. 26; ibid. Bd. 60. No. 8.
[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1892. 172.
[3]) Pubblicazione del laboratorio chimico delle Gabelle 1893. 90.
[4]) Chem.-Ztg. 1900. 654.

Cottonöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumené-schen Probe	Refraktometer-anzeige	Brechungsindex
Bei 15° C.: 0·922 bis 0·930 (Allen), 0·9228 (Valenta), 0·9222 (Thomson u. Ballantyne), 0·923 — 0·925 (De Negri u. Fabris), 0·922—0·926 (Benedikt u. Wolfbauer). Bei 17° C.: 0·923 (Scheibe). Bei 18° C.: Rohes Öl 0·9224, raff. Öl 0·9230, weißes Öl 0·9288 (Stilurell). Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8725 (Allen). Bei 100° C.: 0·8672 (Leone u. Longi).	0° bis — 1° C. (Benedikt) Unter 12° C. setzt das Öl Stearin ab Das von den Ausscheidungen durch Abpressen befreite Öl erstarrt erst bei — 12° C.	95·87 (Bensemann)	191—196·5 (Allen) 195 (Valenta) 191·2 (Moore) 196 (Dieterich) 191·6—193·5 (Thomson u. Ballantyne) 191·8—194·7 (De Negri u. Fabris) 194—195 (Thörner) 191—197 (Benedikt u. Wolfbauer) 193—198 (Holde)	106 (v. Hübl) 108·7 (Moore) 102—108·5 (Dieterich) 106—110 (Wilson) 106·8—108·3 (Thomson u. Ballantyne) 106·6—110·8 (De Negri u. Fabris) 107·8—108 (Wallenstein) 106—111 (Benedikt u. Wolfbauer) 105—110 (Ulzer)	77°—84° C. (Baynes) 75°—76° C. (Archbutt) 74°—75° C. (Allen) 80°—90° C. (Wiley) 50°—53° C. (De Negri u. Fabris)	Im Oleorefraktometer + 20 (Jean) Im Butterrefraktometer bei 25° C.: 67·8 (Beckurts u. Seiler) 67·6—69·4 (Mansfeld) 67·6—69·4 (Benedikt u. Wolfbauer)	Bei 15° C.: 1·4743-1·4752 (Strohmer) Bei 60° C.: 1·4570 (Thörner)

Fettsäuren.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Acetylzahl	Brechungsindex
Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8467 (Allen) Bei 100° C. (Wasser von 100° C. = 1): 0·8816 (Archbutt)	35·2° C. (Allen) 38·3° C. (Valenta) 35° C. (v. Hübl) 38° C. (Bach) 38·5° C. (Dieterich) 35°—40° C. (Thörner) 42°—43° C. (Bensemann) 34°—38° C. (De Negri u. Fabris)	32° C. (Allen) 35·5° C. (Valenta) 30·5° C (v. Hübl) 35° C. (Bach) 36° C. (Dieterich) 32°—35° C. (Thörner) 39°—40° C. (Bensemann)	203·9 (Valenta) 208 (Dieterich) 201·6 (Thörner)	275 (Valenta) 289 (Williams) 280 (Benedikt u. Ulzer)	110·9—111·4 (Morawski u. Demski) 115·7 (Williams) 112·8—113 (De Negri u. Fabris) 112—115 (Thörner) Jodzahl der flüssigen Fettsäuren: 136 (Muter u. Koningh) 146·8—148·2 (Wallenstein u. Finck)	16·6 (Benedikt-Ulzer)	Bei 60° C.: 1·4460 (Thörner)

gelben, nach einiger Zeit zu Nadeln erstarrenden Öles erhalten läßt. Derselbe ist in Alkohol leicht löslich, reduziert Silbernitratlösung stark und ist die Ursache des Eintretens der Becchischen Reaktion.

Dupont[1]) hat aus Baumwollsamenöl eine kleine Menge eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, öligen, widrig riechenden, schwefelhaltigen, in Äther löslichen Körpers erhalten, und auch Charabot und March[2]) fanden etwas schwefelhaltige Verbindungen im Cottonöl, während nach den Untersuchungen von Raikow,[3]) nach welchen sich in den Verbrennungsprodukten des Cottonöles nie Schwefelsäure nachweisen ließ, das Vorkommen schwefelhaltiger Körper im Cottonöl zweifelhaft ist. Raikow hat ferner im Cottonöl die Gegenwart von kleinen Mengen eines chlorhaltigen Körpers nachgewiesen, welcher die Ursache der charakteristischen Rotfärbung, die es beim Versetzen mit Phloroglucin-Vanillingemisch gibt, sein soll. Diese chlorhaltige Verbindung ist in Wasser und Alkohol unlöslich und mit stark überhitztem Wasserdampf nur spurenweise flüchtig.

Salkowski fand in einer Probe Cottonöl 0·29 % auf Ölsäure berechnete, freie Fettsäuren, und Nördlinger in einem Speiseöl 0·15 % und in zwei gepreßten Ölen 0·42 und 0·50 %.

Allen und Thomson haben 1·64 % unverseifbaren Anteil aus einer Probe abgeschieden.

Cottonöl unterscheidet sich von allen anderen Ölen durch den sehr hohen Schmelz- und Erstarrungspunkt seiner Fettsäuren, welche überdies bei der Probe von Livache insofern ein sehr auffallendes Verhalten zeigen, als Cottonöl in zwei Tagen 5·9 % Sauerstoff aufnimmt, während die Fettsäuren nur 0·8 % absorbieren. Es gehört zwar zu den schwach trocknenden Ölen, seine Fettsäuren verhalten sich aber wie die aus nicht trocknenden Ölen dargestellten.

Bei der Elaïdinprobe ergibt es eine gelb bis orange gefärbte Masse von butterartger Konsistenz.

Zur Erkennung des Cottonöles und zu seinem Nachweise in anderen Ölen und Fetten, insbesondere in Olivenöl und Schweinefett (s. auch dort), zu deren Verfälschung es in größtem Maßstabe verwendet wird, ist eine ganze Reihe von Vorschlägen gemacht worden, über deren Wert noch manche Meinungsverschiedenheit herrscht. Sehr eingebürgert haben sich die Salpetersäurereaktion

---

[1]) Bull. Soc. Chim. 1895. 3. sér. 13. 696.
[2]) ibid. 1899. 552.
[3]) Chem.-Ztg. 1899. 760 u. 802.

auf Cottonöl, ferner die Halphensche, Becchische und Milliausche Reaktion.

Salpetersäurereaktion. Salpetersäure von 1·375 spez. Gew. mit dem gleichen Volumen Öl geschüttelt, bringt in cottonölhaltigen Gemischen eine kaffeebraune Färbung hervor.

Nach Allen ist die Reaktion zuverlässiger, wenn man mit Salpetersäure von 1·4 spez. Gew. eine halbe Minute schüttelt und dann fünf Minuten stehen läßt. Ebenso färbt sich die Mischung bei der Elaïdinprobe (Souchère, Zecchini).

Holde konnte mit Salpetersäure von der Dichte 1·41 Zusätze von 20 % Cottonöl noch mit Sicherheit nachweisen, solche von 10 % jedoch nicht mehr.

Lewkowitsch[1]) hat jedoch bei einer umfangreichen Versuchsreihe Salpetersäure von der Dichte 1·375 vorgezogen; er empfiehlt, die Probe nach dem Schütteln mit Salpetersäure 24 Stunden stehen zu lassen; nach dieser Zeit zeigen Cottonöl enthaltende Proben stets eine reine Braunfärbung, während andere Öle, wie Olivenöl, Rüböl etc., nur eine gelbliche Färbung aufweisen.

Feste, cottonölhaltige Fette (Talg, Schweineschmalz) werden nach Muter im flüssigen und erstarrten Zustande rot bis rotbraun, wenn man 5 g der geschmolzenen und filtrierten Probe im flüssigen Zustande mit 15 Tropfen Salpetersäure von 1·375 spez. Gew. behandelt (s. auch Talg).

Vorschläge, die Salpetersäurereaktion in anderer Weise durchzuführen, wurden von Conroy, Levy[2]) u. a. gemacht. Diese Verfahren bieten jedoch keine Vorteile.

Die Salpetersäurereaktion auf Cottonöl tritt auch ein, wenn das cottonölhaltige Fett vorher bis auf 240° C. erhitzt worden ist.

Halphens Reaktion.[3]) Gleiche Volumteile des zu untersuchenden Öles, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, welcher 1 % Schwefel gelöst enthält, werden in siedender, konzentrierter Kochsalzlösung durch 10—15 Minuten hindurch erhitzt. Bei Gegenwart von Cottonöl tritt orange bis rote Färbung ein.

Soltsien hat versucht, den Amylalkohol bei der Halphenschen Reaktion hinwegzulassen, hat aber später, ebenso wie Raikow und Tscherweniwanow[4]) und Wrampelmeyer,[5]) welche diese Modifikation nicht für zweckmäßig fanden, den Zu-

---

[1]) Benedikt and Lewkowitsch, Chemical Analysis of Oils, Fats and Waxes.
[2]) Chem.-Ztg. Rep. 1888. 238.
[3]) Journ. Pharm. Chim. 6. 390.
[4]) Chem.-Ztg. 1899. 1030.
[5]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1901. 25.

satz des Amylalkohols wieder aufgenommen.[1]) Bemerkt sei noch, daß Wrampelmeyer je 10 ccm Öl und Amylalkohol und nur 2 ccm der Schwefellösung in Schwefelkohlenstoff verwendet und mit Rückflußrohr durch 15 Minuten hindurch im siedenden Wasserbade erhitzt.

Holde und Pelgry[2]) führen die Reaktion mit je 2 ccm Öl, Amylalkohol und einer 1 $^0/_0$ igen Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff in einem Reagensglase, welches zur Hälfte in siedendes Salzwasser getaucht ist, in der durch die beistehende Zeichnung veranschaulichten Weise aus. In dem tief stehenden Gläschen *A* sammelt sich der abdestillierende Schwefelkohlenstoff. Sollte eine rote oder orange Färbung nach 10 Minuten dauerndem Erhitzen noch nicht eingetreten sein, so wird der abgedampfte Schwefelkohlenstoff wiederholt erneuert und je 5—10 Minuten nacherhitzt. Geringe Mengen von Baumwollsamenöl zeigen sich erst bei Wiederholung der Operation. Die Reaktion tritt bei Olivenöl, Rüböl, Hanföl, Erdnußöl, Mandelöl, Sesamöl, Mohnöl und Tranen nicht ein. Trane zeigen wohl bei wiederholtem Erhitzen eine schwache Färbung, wenn man aber das Reagensglas so bewegt, daß die Öllösung an den Wandungen des Gläschens herabläuft, so ist der zu Täuschungen Veranlassung gebende, rötliche Stich in der ablaufenden, dünnen Schichte der Lösung nicht zu bemerken. Dies ist ein Unterschied von Ölen, welche geringe Mengen Cottonöl enthalten. Die letzteren zeigen nämlich beim Ablaufen an der Glaswand noch deutliche, rötliche Färbung. Steinmann[3]) führt die Halphensche Reaktion in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen aus.

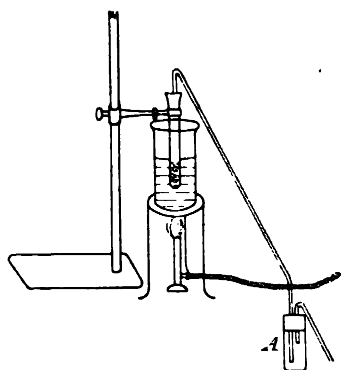


Fig. 63.

Mit Hilfe der Halphenschen Reaktion lassen sich nach Wrampelmeyer selbst in ziemlich dunkel gefärbten Ölen noch 5 $^0/_0$ Cottonöl nachweisen. Soltsien[4]) und Wauters[5]) geben sogar an, daß durch diese Reaktion von dem Geübten noch 0·25 $^0/_0$ und dem Laien 0·5 $^0/_0$ Cottonöl in Mischungen erkennbar sind.

---

[1]) Zeitschr. f. öff. Chem. 1901. 25.
[2]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 67.
[3]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1901. 560.
[4]) Zeitschr. f. öff. Chem. 1901. 140.
[5]) Bull. assoc. belge des chim. 1899. 404.

Die Halphensche Reaktion tritt noch ein bei Ölen, welche vorher auf 210° C. erhitzt worden waren, sie tritt jedoch nicht mehr ein bei Ölen, welche durch 10 Minuten hindurch auf 250° C. erhitzt wurden (Holde und Pelgry). Licht wirkt auf das Eintreten der Reaktion bald befördernd und bald hindernd ein. Die Ursache hiervon ist noch nicht festgestellt. Wahrscheinlich verdanken die Salpetersäurereaktion und die Halphensche Reaktion ihre Entstehung ein und demselben Körper, denn eine Probe, welche die Salpetersäurereaktion gegeben hat, gibt nach Entfernung der Salpetersäure die Halphensche Reaktion nicht mehr, und umgekehrt gibt eine Probe, welche die Halphensche Reaktion gegeben hat, nach Entfernung des Amylalkohols die Salpetersäurereaktion nicht mehr (Soltsien). Bemerkt sei noch, daß Schweinefett von mit Baumwollsamenmehl gefütterten Tieren die Salpetersäurereaktion, die Halphensche Reaktion und auch die nachfolgend beschriebene Becchische Reaktion geben. Gefärbte Öle können nach Wauters vor Ausführung der Halphenschen Reaktion mit Knochenmehl entfärbt werden.

Becchische Reaktion. Zur Ausführung dieser, in einer Reihe von Streitschriften verteidigten Reaktion werden nach Vorschriften der italienischen Kommission[1]) folgende Lösungen hergestellt:

1. 1 g Silbernitrat gelöst in 200 ccm 98 %igem Alkohol und versetzt mit 40 ccm Äther und 0·1 g Salpetersäure, und

2. 15 ccm Kolzaöl gelöst in 100 ccm Amylalkohol.

Zur Ausführung der Reaktion[2]) werden 10 ccm des Öles mit 1 ccm der Silbernitratlösung gemischt und alsdann 10 ccm der Kolzaöllösung zugefügt. Nach tüchtigem Durchschütteln wird die Mischung in 2 T. geteilt, und die eine Hälfte 1/4 Stunde lang in kochendem Wasser erhitzt. Die erhitzte Probe wird bei Gegenwart von Cottonöl braun. Ihre Farbe wird mit derjenigen der erhitzten Probe verglichen. Nach Papasogli soll der Alkohol, welcher zur Becchischen Probe benutzt wird, erst in der Weise gereinigt werden, daß 1/4 Volumen desselben abdestilliert und entfernt, und die Hauptmenge vor der Verwendung noch einige Male über Pottasche destilliert wird. Das Rüböl soll von der ersten Pressung herrühren, nur wenig gefärbt, und durch ein doppeltes Filter im Heißwassertrichter filtriert sein.

Silbernitratlösung und Rüböllösung werden vor jedem Versuche erst ohne Öl geprüft.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 561.

[2]) Diese Vorschrift nähert sich der von Hehner empfohlenen: Analyst 1888. 13. 165.

Peruzzi, Ridolfi, Roster und Raikow und Tscherweniwanow[1]) haben die Reaktion geprüft und vollständig zuverlässig gefunden, kein anderes Öl gab unter den gegebenen Bedingungen Dunkelfärbung.

De Negri und Fabris und auch Holde erhielten nach dieser Methode gute Resultate beim Nachweise von Cottonöl in Olivenöl, wenn der Zusatz des ersteren Öles mehr als 10 % betrug.

Nach Wolfbauer[2]) u. a. können in vereinzelten Ausnahmsfällen auch Olivenöle manchmal eine Färbung geben; dieselbe soll jedoch erst später als nach $^1/_4$ stündigem Erhitzen auftreten, und die Öle sollen die Eigenschaft, sich zu bräunen, verlieren, wenn sie früher heiß filtriert oder einige Stunden auf 100° C. erhitzt worden waren. Auf 100° C. erhitzte und mehrfach heiß filtrierte Cottonöle hingegen zeigen intensivere Färbungen.[3])

Die Rolle, welche das Kolzaöl bei dieser Reaktion spielt, erklärt Becchi in eigentümlicher Weise. Während frische Cottonöle auf Silbernitratlösungen einwirken, geben ältere, ranzige Öle und die Cottonölfettsäuren keine Reaktion; die letztere soll aber durch Zusatz von Kolzaöl sofort eintreten.

Diese Erfahrung Becchis ist von Milliau, Hehner, Stock, Pattinson, Ritsert, Wesson, Bishop und Ingé und anderen, welche die Probe vornehmlich zur Prüfung des Schweinefettes benutzten, nicht berücksichtigt worden, indem sie sämtlich den Rübölzusatz fortlassen.

Die Becchische Reaktion tritt nicht mehr ein, wenn das Cottonöl einige Zeit auf 200° C. oder höher erhitzt wurde (Soltsien).[4]) Holde und Pelgry[5]) führen an, daß nach 10 Minuten dauerndem Erhitzen auf 250° C. Cottonöl die Becchische Reaktion nicht mehr gibt. Bemerkt sei noch, daß nach Soltsien die Becchische Reaktion schwächer eintritt, wenn das dazu verwendete Rüböl, welches unraffiniert sein soll (Wolfbauer), vorher auf 200°—250° C. erhitzt worden ist.

Milliau[6]) führt die Silbernitratprobe mit den Fettsäuren nach der folgenden Vorschrift aus:

5 ccm der Fettsäuren werden mit 15 ccm 90grädigem

---

[1]) Chem.-Ztg. 1899. 1030.

[2]) Österr.-ung. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirtschaft des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der österr.-ung. Monarchie 1897.

[3]) De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 562.

[4]) Zeitschr. f. öff. Chem. 1899. 306.

[5]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 94.

[6]) Compt. rend. 106. 550.

Alkohol im Wasserbade zum beginnenden Sieden erhitzt und 2 ccm Silbernitratlösung (30 g in 100 ccm Wasser) zugefügt. Schon 2 % Cottonöl geben eine charakteristische, cedernbraune Färbung.

Die Ansichten über die Milliausche Reaktion sind geteilt. Nach Hehner u. a. bietet sie vor der Becchischen Ausführungsweise der Silbernitratreaktion nicht den Vorzug, welchen ihr Wolfbauer u. a. vor derselben einräumen. Nach Holde und Pelgry versagt sie ebenso wie diese bei Ölen, welche 10 Minuten lang auf 250° C. erhitzt worden sind.

Von anderen Ausführungsarten der Silbernitratreaktion sei hier noch das Verfahren von Tortelli und Ruggeri[1]) beschrieben, nach welchem nur die flüssigen Fettsäuren für die Reaktion verwendet werden:

Das zu prüfende Öl wird verseift, die Seifenlösung mit Essigsäure neutralisiert und mit Bleiacetatlösung gefällt. Die Bleiseifen werden mit Äther behandelt und filtriert. Die ätherische Lösung der Bleiseifen der flüssigen Fettsäuren wird im Scheidetrichter durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entbleit, von der filtrierten, ätherischen Lösung der flüssigen Fettsäuren wird der Äther abdestilliert und vom Rückstande etwa 5 ccm in 10 ccm 90 %igen Alkohols gelöst und mit 1 ccm 5 %iger, wäßriger Silbernitratlösung geschüttelt. Beim Erwärmen der Mischung auf 60°—70° C. im Wasserbade entsteht bei Gegenwart von Cottonöl nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag. Das beschriebene Verfahren, nach welchem noch 5 % Cottonöl nachgewiesen werden sollen, wird von Morpurgo[2]) u. e. a. empfohlen. Über das Verfahren von Tortelli und Ruggeri zum Nachweise von Cottonöl, Sesamöl und Arachisöl nebeneinander siehe unter Arachisöl. Noch andere Durchführungsvorschriften der Silbernitratreaktion wurden von Wesson[3]) und Pattinson[4]) vorgeschlagen.

Inwieweit die Silberprobe zuverlässig ist, ist immer noch fraglich. Verfasser hat wiederholt Cottonöle in Händen gehabt, welche die Becchische Probe mit oder ohne Zusatz von Kolzaöl nicht gaben. Becchi selbst sagt, daß älteres Öl die Reaktion nur nach Kolzaölzusatz gibt, und verurteilt damit von vornherein die beschriebenen Modifikationen, und auch Wilson[5]) führt an, daß sowohl 13—16 Monate alte Öle die Reaktion ebenso nicht mehr geben

[1]) Selmi 1898. 1.
[2]) Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters., Hyg. u. Warenkunde 1898. 119.
[3]) Journ. Anal. Chem. 1889. 3. 361.
[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 8. 30.
[5]) Chem. News 59. ~~88.~~ ~~[illegible]~~. 99.

wie Öle, durch welche einige Tage Luft hindurchgeblasen wurde, oder die erhitzt wurden. Auch die Tatsache, daß unter Umständen reines Schweineschmalz bei der Becchischen Reaktion eine schwache Färbung gibt, sei konstatiert (Wesson, s. auch Schweineschmalz).

Becchis Probe, welche hauptsächlich eine Reduktionsreaktion ist, neben welcher vielleicht ein wenig Schwefelsilber gebildet wird, oder eine ihrer Modifikationen scheint somit nur dann beweisend, wenn sie positiv ausfällt. Im entgegengesetzten Falle kann trotz des Ausbleibens der Reaktion Cottonöl vorhanden sein. Aber auch das bloße Eintreten einer Färbung zeigt noch nicht immer die Gegenwart von Cottonöl mit Sicherheit an, da unter Umständen auch reines Schmalz sich mehr oder weniger mit Silbernitrat färbt (s. Schweineschmalz). Demnach ist die Salpetersäurereaktion im allgemeinen der Silberprobe vorzuziehen.

Goldchloridprobe. Nach Hirschsohn[1]) mischt man 5 ccm eines auf Kottonöl zu prüfenden Öles mit 10 Tropfen einer Lösung von 1 g Goldchlorid in 200 ccm Chloroform und stellt 20 Minuten in kochendes Wasser ein; bei Gegenwart von selbst nur 1 $^0/_0$ Cottonöl tritt eine schöne, rote Färbung ein. Dieterich[2]) bestätigt diese Angaben und findet überdies, daß Arachis-, Behen-, Mohn-, Sesam- und Nußöl entgegen den Angaben Mörks[3]) und Holdes die Reaktion nicht geben. Doch verliert auch diese Probe dadurch an Wert, daß sie bei erhitztem Baumwollsamenöl nicht mehr eintritt.

Prüfung mit Bleiacetaten. Schüttelt man Cottonöl mit Bleiessig und läßt 12—24 Stunden stehen, so nimmt es eine rötliche Färbung an wie frisch bereitete Myrrhentinktur (Bradford). Nach De Negri und Fabris verhalten sich jedoch manche Proben von reinem Olivenöl ähnlich.

Labiche mischt 25 ccm des geschmolzenen Fettes (z. B. cottonölhaltiges Schweinefett) mit 25 ccm einer auf ca. 35° C. erwärmten Lösung von 500 g Bleizucker in 1000 g Wasser und 5 ccm Ammoniak von 22° Bé und rührt mehrere Minuten bis zur Bildung einer homogenen Emulsion. Bei Gegenwart von Cottonöl färbt sich die Mischung orangerot. Deiß[4]) weist mit dieser Probe noch 5 $^0/_0$ Cottonöl in Olivenöl nach, indem er 10 ccm Öl in 10 ccm Äther löst, mit 5 ccm konzentrierter Bleiessiglösung schüttelt und nach Zusatz von 5 ccm Ammoniak neuerdings schüttelt. Doch

---

[1]) Pharm. Ztg. Rußl. 1888. 27. 721.
[2]) Helfenberger Annalen 1889. 106.
[3]) Chem.-Ztg. Rep. 1889. 84.
[4]) Chem.-Ztg. Rep. 1888. 12. 191.

genügt nach Deiß die ursprüngliche Probe von Labiche in den meisten Fällen, da der betrügerische Zusatz selten unter 15 bis 20 % beträgt. Nach Bishop und Ingé[1]) gibt älteres Öl bei dieser Reaktion eine ausgeprägtere Färbung als frisches.

Dieterich[2]) erhielt nach dem Verfahren von Deiß mit Baumwollsamenöl, Mohnöl und Nußöl orangerote, mit Arachisöl, Sonnenblumenöl, Sesamöl und Olivenöl orange bis gelbe Färbungen. 1—2 Minuten bis zum Rauchen erhitztes Cottonöl bleibt weiß. Demnach hält Dieterich die Probe für den sicheren Nachweis von Baumwollsamenöl in Olivenöl für unbrauchbar. Gleicher Ansicht sind auch De Negri und Fabris,[3]) Girard[4]) u. a.

Perkins Reaktion.[5]) 0·02—0·03 g gepulvertes Kaliumbichromat werden mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einer Porzellanschale durchgemischt, 0·5 g Fett eingerührt und unter dauerndem Rühren mit Wasser verdünnt. Bei Gegenwart von Cottonöl entsteht eine grüne Färbung.

Die Jodzahl des ägyptischen Öles ist höher als die des indischen. Sie steigt oft bis 108, während die des letzteren öfters selbst nur 100 beträgt.

Beim Nachweise von Cottonöl in Fettmischungen wird auch noch oft die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren und die Acetylzahl brauchbare Anhaltspunkte liefern.

Wallenstein[6]) fand folgende Jodzahlen für die flüssigen Fettsäuren verschiedener Fette:

	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren
Cottonöl	146—148
Nigeröl	147·5
Maisöl	140·7
Arachisöl	128·5
Rüböl	120·7
Europäisches Schweinefett	96
Amerikanisches Schweinefett	105
Talg	92·5

Einige von Spaeth[7]) bestimmte Acetylzahlen geben ferner die folgende Zusammenstellung:

---

[1]) Journ. Pharm. Chim. 1888. 8. 348.
[2]) Helfenberger Annalen 1890. 79.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 562.
[4]) Monit. scient. 1889. II. 965.
[5]) The Analyst 1890. 15. 55.
[6]) Chem.-Ztg. 1894. 1190.
[7]) Forschungsber. üb. Lebensmittel, Hyg., forens. Chem. u. Pharmakognos. 1895. 2. 226.

	Acetylzahl
Baumwollsamenöl (frisch) . .	20—20·8
„ (alt) . .	23
Schweinefett (frisch)	4·55—5·5
„ (alt)	5·4—6
Rindertalg	4·4—5·7

Über die Auffindung von Cottonöl in Ölen und Fetten siehe auch Olivenöl, Schweinefett, Talg.

Von den möglicherweise dem Cottonöl verfälschungsweise zugemischten Ölen Leinöl und Maisöl wird das erstgenannte Öl sich meist durch eine erhöhte Jodzahl erkennen lassen. Maisöl wird jedoch bei einem 25 % nicht übersteigenden Zusatze nach Morpurgo und Götzl[1]) weder durch die Erhöhung der Jodzahl noch durch die Herabsetzung des Schmelzpunktes der Fettsäuren nachgewiesen werden können.

Cottonöl wird als Speiseöl und vielfach zur Verfälschung von Olivenöl und Schweinefett verwendet. Mindere Qualitäten dienen zur Seifenfabrikation. Nach Harrington und Tilson[2]) soll es sich auch bei der Firniserzeugung verwenden lassen.

Cottonstearin, Cottonölmargarin.[3])

Margarine de coton. — Cotton seed stearine.

Das Cottonstearin, Cottonölmargarin oder Baumwollstearin wird durch Abkühlen und Abpressen des festen Anteiles des Baumwollsamenöles gewonnen.

Es ist ein hellgelb gefärbtes Fett von butterartiger Konsistenz und findet hauptsächlich als Speisefett und als Zusatz zu Schweineschmalz Verwendung.

Nach Allen gewinnt man einen großen Teil des in den Handel kommenden Baumwollstearins in der Weise, daß man den schwarzen Niederschlag, welcher sich bei der Raffination des Cottonöles mit Natronlauge absetzt, mit Säuren zersetzt, die dunkle Fettmasse mit konzentrierter Schwefelsäure auf 120° C. erhitzt, die mit Wasser ausgekochte Masse mit überhitztem Dampf destilliert und durch Abpressen in Baumwollstearin und Ölsäure trennt.

Für solches Baumwollstearin fand Allen das spez. Gew. 0·8684 bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1), den Schmelzpunkt 40° C., den Erstarrungspunkt 31°—32·5° C. und die Jodzahl 89·9.

---

[1]) Österr. Chem.-Ztg. 1900. 53.

[2]) Bull. Texas Agr. 1898.

[3]) De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 563; Hart, Chem.-Ztg. 1893. 1520.

Cottonstearin.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe
Bei 15° C.: 0·9230 (Schädler) Bei 37·7° C.: 0·9115–0·9120 (Muter) Bei 100° C.: 0·867 (Hart)	32·2° C. (Muter) 39° C. (Mayer) 26°—29° C. (De Negri u. Fabris) 30°—31° C. (Hart)	16°—22° C. (De Negri u. Fabris)	95·5 (Muter) 96·3 (Hart)	194·6 (Hart)	88·7 (De Negri u. Fabris) 99·2 bis 103·8 (Schweitzer u. Lungwitz)	48° C. (Hart)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl
27°—30° C. (De Negri u. Fabris)	21°—23° C. (De Negri u. Fabris)	94·3 (De Negri u. Fabris)

Dasselbe darf jedoch mit dem Neutralfette nicht verwechselt werden.

10. Sesamöl.

Oleum Sesami. — Huile de sésame. — Gingili oil, Sesame oil, Teel oil. — Olio di sesamo.

Das Sesamöl wird aus den Samen des morgenländischen Sesams, Sesamum orientale L. und S. indicum L. (Familie der Bignoniaceen) gewonnen. Die Sesampflanze stammt aus Indien und wird hauptsächlich in Vorder- und Hinterindien, Persien, Japan, Guinea, Nordägypten, Italien, der Türkei, Rumänien, Griechenland, Rußland und Südamerika gepflanzt. Die Samen besitzen eine dünne Schale und enthalten ca. 47—56 % Öl. Man unterscheidet im Handel indische, afrikanische und levantinische Saat. Aus indischer Saat kann Speiseöl hergestellt werden. Gewöhnlich wird einmal kalt und zweimal warm gepreßt. Das kalt gepreßte Öl von guter Saat ist hell gelb, von mildem Geschmack, geruchlos und gut haltbar.[1]) Warm gepreßtes Öl ist dunkler und von etwas scharfem Geschmack. Sorgfältig hergestellte Öle werden sehr schwer ranzig. Die feinsten Sorten werden höher geschätzt als bestes Olivenöl.

[1]) Der Seifenfabrikant 1901. 395.

Sesamöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Reichertsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige	Polarisation
Bei 15° C.: 0·9225 (Souchère), 0·923—0·924 (Allen), 0·9230-0·9237 (De Negri u. Fabris), 0·921—0·924 (Benedikt u. Wolfbauer), 0·9218-0·9232 (Utz), Bei 23° C.: 0·919 (Dieterich).	— 5° C. (Girard) — 4° bis — 6° C. (De Negri u. Fabris)	95·86 (Bensemann) 95·6 (Dietzel u. Kreßner)	0·35 (Medicus u. Scherer) 1·2 (Thörner)	190 (Valenta) 187·6—191·6 (Filsinger) 188·5—190·4 (De Negri u. Fabris) 192—193 (Thörner) 187—192 (Benedikt u. Wolfbauer) 188—193 (Ulzer) 188—190 (Shukoff)	106 (v. Hübl) 102·7 (Moore) 108—111·7 (Dieterich) 106·4—109 (Filsinger) 107—108 (De Negri u. Fabris) 103—105 (Thörner) 106—109 (Holde) 106—109 (Ulzer) 104·8—107·7 (Utz) 114—115 (?) (Shukoff)	68° C. (Maumené) 65° C. (Archbutt) 63°—64° C. (De Negri u. Fabris)	Im Butterrefraktometer bei 25° C.: 69 (Beckurts u. Seiler), 67—68·2 (Mansfeld), Bei 25° C.: 66·2—67·5 (Utz) Bei 40° C.: 58·2—59·5 (Utz). Brechungsindex bei 15° C.: 1·4748—1·4762 (Strohmer) Bei 60° C.: 1·4561 (Thörner) Im Oleorefraktometer + 17 bis + 18 (Jean)	+ 0·8° bis + 1·6° (Utz)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Acetylzahl	Refraktometeranzeige
26° C. (v. Hübl) 31·5° C. (Dieterich) 23° C. (Allen) Beginn des Schmelzens 25°—26° C. Ende des Schmelzens 29°—30° C. (Bensemann) 24°—26° C. (De Negri u. Fabris) 25°—32° C. (Thörner) 24·2°—24·8°C. (Utz)	22·3° C. (v. Hübl) 28·5° C. (Dieterich) 18·5° C. (Allen) 25°—26° C. (Bensemann) 20°—22° C. (De Negri u. Fabris) 23·5° C. (Thörner) 23·4° C. (Shukoff)	199·3 (Valenta) 201·6 (Thörner)	286 (Valenta) 279·5 (Benedikt u. Ulzer)	108·9—111·4 (Morawski u. Demski) 112 (De Negri u. Fabris) 110—111 (Thörner)	11·5 (Benedikt-Ulzer)	Im Butterrefraktometer bei 25° C.: 51—53·5, bei 40° C.: 45—47·2 (Utz) Brechungsindex bei 60° C.: 1·4461 (Thörner)

Sesamöl dreht nach Bishop die Polarisationsebene nach rechts.

Es besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Linolsäure.

Die Jodzahl stellt es in eine Gruppe mit dem Cottonöl, von welchem es sich durch den niedrigen Schmelzpunkt seiner Fettsäuren, das Verhalten bei der Probe von Livache, die Farbenreaktionen etc. unterscheidet.

Bei der Elaïdinreaktion wird Sesamöl erst rot und liefert dann eine schmutzig rötlichbraune, dickbreiige Masse.

Nördlinger fand in 14 Sorten gepreßten Speiseöls 0·47 bis 5·75, im Mittel 1·97 %, in 7 Sorten gepreßten, technischen Öls 7·17—33·13, im Mittel 17·94, in 7 Sorten extrahierten Öls 2·62 bis 9·71, im Mittel 4·89 % freie Fettsäuren auf Ölsäure berechnet.

Merkling hat gefunden, daß diejenige Substanz, welcher das Sesamöl seine charakteristischen Farbenreaktionen verdankt, dem

Öle durch Ausschütteln mit Eisessig entzogen werden kann. Nach Villavecchia und Fabris[1]) ist ein im Sesamöl enthaltenes, auch alkohollösliches Öl die Ursache der Rotfärbung bei der Baudouinschen Reaktion. Neben diesem Öle haben Villavecchia und Fabris noch einen bei 137° C. schmelzenden, linksdrehenden Alkohol ($C_{25}H_{44}O$) und einen schön kristallisierbaren, bei 123° C. schmelzenden, rechtsdrehenden Körper von der Formel $(C_{11}H_{12}O_3)_2$, welchen sie Sesamin nannten, aufgefunden. J. Tocher[2]) hat gleichfalls das die Farbenreaktionen des Sesamöls bedingende, dicke Öl abgeschieden und auch durch Extraktion des Sesamöles mit einem Gemisch von Essigsäure und Alkohol, Einengen der Lösung, Verseifung der kleinen Menge des in Lösung gegangenen Öles und Umkristallisieren des unlöslichen Rückstandes aus Alkohol 0·04—0·06 % eines kristallisierbaren, bei 118° C. schmelzenden Körpers isoliert, dem er die Formel $C_{18}H_{18}O_5$ zulegt, und der wahrscheinlich mit dem Sesamin Villavecchia und Fabris' identisch sein dürfte. Der Körper löst sich leicht in Äther und schwer in Alkohol und ist in Alkalien unlöslich. Er liefert bei Behandlung mit Salpetersäure Pikrinsäure.

Die Trennung des Phytosterins vom Sesamin im unlöslichen Anteile des Sesamöles kann nach Bömer[3]) mit Hilfe von Äther erfolgen, in welchem das Sesamin schwer, das Phytosterin leicht löslich ist. Das Sesamin bildet nach Bömer dickere Nadeln, welche sich mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure anfangs blaugrün und dann kirschrot bis rotblau färben, während Phytosterin damit keine Farbenreaktion gibt. Sesamöl enthält nach seinen Angaben 0·2—0·5 % Sesamin.

Insbesondere charakteristisch für Sesamöl ist die Reaktion mit Zucker und Salzsäure von Baudouin:[4])

Man übergießt ca. 0·1 g Zucker mit Salzsäure von 23° Bé (D = 1·18) und schüttelt mit dem doppelten Volumen Öl. Die kleinsten Mengen Sesamöl geben eine rote Färbung, nach dem Absetzen ist die wäßrige Schichte rot gefärbt.

Den Einwurf Schneiders,[5]) daß Salzsäure und Zucker beim gelinden Erwärmen für sich allein dieselbe Färbung geben und Ricinusöl, Olivenöl, Mandelöl, Krotonöl sich ganz ähnlich wie Sesamöl verhalten und die Probe demnach gänzlich unbrauchbar

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1893. 17; Annali del Lab. chim. centrale delle Gabelle 3. 13.
[2]) Chem.-Ztg. Rep. 1893. 121.
[3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1899. 705.
[4]) Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe 1878. 771.
[5]) Kommentar zur österr. Pharmakopöe.

sei, haben Benedikt und andere nicht gerechtfertigt gefunden. Bei Versuchen mit notorisch reinem Olivenöl, bei welchen die Probe übrigens nicht erwärmt werden soll, trat keine Färbung ein, beim Erwärmen färbte sich die Flüssigkeit braun, aber nicht intensiv karmoisinrot wie bei Gegenwart von Sesamöl.

Nach Villavecchia und Fabris,[1]) welche gleichfalls bei manchen Olivenölen bei der Baudouinschen Probe nach einiger Zeit violette Färbungen, die mit der Reaktion des Sesamöles eventuell verwechselt werden konnten, konstatierten, ist diese Reaktion durch das durch die Einwirkung der Salzsäure auf den Zucker gebildete Furfurol bedingt. Villavecchia und Fabris haben die Baudouinsche Reaktion dementsprechend in folgender, nach Morpurgo[2]) u. a. zweckmäßiger Weise modifiziert:

1. 0·1 ccm einer alkoholischen, 2$^0/_0$igen Lösung von Furfurol wird in eine Eprouvette gebracht, und 10 ccm des zu prüfenden Öles und 10 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1·19 zugefügt, eine halbe Minute lang tüchtig durchgeschüttelt und absitzen gelassen. Bei Gegenwart von Sesamöl nimmt die wäßrige Schichte die charakteristische Färbung an. Die Probe gelingt selbst bei Ölen, welche weniger als 1$^0/_0$ Sesamöl enthalten. Bei Abwesenheit von Sesamöl ist die untere Schichte farblos oder schmutzig gelb gefärbt.

2. 0·1 ccm der alkoholischen Furfurollösung wird mit 10 ccm des zu prüfenden Öles gemischt, 1 ccm Salzsäure zugefügt, tüchtig durchgeschüttelt, 10 ccm Chloroform zugesetzt und gewartet, bis sich die Flüssigkeiten getrennt haben. Die Probe ist ebenso empfindlich, wie die unter 1 angeführte.

Nach Domergue[3]) und Burker[4]) geben die Olivenöle von Tunis und Algier, und nach Lalande und Tambon, Wolfbauer[5]) u. a. auch manche italienische und dalmatiner Öle bei der Baudouinschen Probe eine rosarote Färbung; die bei 110° C. getrockneten Fettsäuren zeigen jedoch diese Reaktion nicht.

Aus dem erwähnten Grunde hat Milliau[6]) empfohlen, die Baudouinsche Probe nicht mit dem Öle, sondern mit den daraus dargestellten, bei 105° C. getrockneten Fettsäuren (welche nicht mit Wasser gewaschen werden sollen) vorzunehmen. Auf diese Art kann noch ein Prozent Sesamöl in Ölmischungen nachgewiesen werden.

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1893. 17.
[2]) Chem.-Ztg. Rep. 1893. 305.
[3]) Chem.-Ztg. Rep. 1891. 15.
[4]) Die Seifen-, Öl- und Fett-Industrie II. 531.
[5]) Österr.-ung. Zeitung für Zuckerind. u. Landwirtschaft 1897.
[6]) Compt. rend. 106. 550.

Tortelli und Ruggeri[1]) haben konstatiert, daß bei Trennung der festen Fettsäuren von den flüssigen die die Baudouinsche Reaktion hervorrufende Substanz sich bei den flüssigen Fettsäuren findet, aus welchem Grunde sie die Verwendung dieser zur Ausführung der Reaktion empfehlen.

Andere Vorschläge zur Ausführung der Baudouinschen Reaktion, welche entweder keine nennenswerten Vorteile bieten, oder dem beschriebenen Verfahren direkt nachstehen, wurden von Levin,[2]) Ambühl,[3]) Sohn[4]) (welcher anstatt Furfurol Furfuramid verwendet), Tambon[5]) (der den Rohrzucker durch Glykose ersetzt) u. a. veröffentlicht.

Ambühl hat darauf hingewiesen, daß unter Umständen alte, stark ranzige Sesamöle bei der Baudouinschen Reaktion anstatt der kirschroten eine indigoblaue Färbung ergeben, eine Tatsache, welche von Kreis[6]) u. a. bestätigt wurde. Diese Färbung wurde von den letztgenannten als eine Mischfarbe der normalen roten Farbe der Baudouinschen Reaktion mit der unten angeführten, nach Bishop auftretenden Grünfärbung, welche beim Schütteln von altem Sesamöl mit konzentrierter Salzsäure auftritt, bezeichnet. Die Baudouinsche Probe nimmt mit dem Altern der Öle an Intensität ab, doch konnte Beythien[7]) sie noch mit hinreichender Sicherheit bei $^3/_4$ Jahre alten Proben konstatieren, und der Verfasser hat sie mit drei Jahre alten Mustern gleichfalls noch sehr intensiv erhalten.

Daß die Farbenintensität der Baudouinschen Reaktion nicht einen Schluß auf den Prozentgehalt einer Ölmischung an Sesamöl zuläßt, wurde von Schumacher-Kopp[8]) konstatiert, ergibt sich übrigens auch aus dem Vorerwähnten von selbst.

Das Entfärben von gefärbten, mit Hilfe der Baudouinschen Reaktion auf Sesamöl zu prüfenden Fetten mit Tierkohle, welches von einigen Seiten vorgeschlagen wurde, wird von Wauters[9]) empfohlen. Die Wauterssche günstige Beurteilung dieses Vorganges steht jedoch mit den Angaben von Bömer[10]) insofern in Widerspruch, als nach diesen getrocknete Tierkohle beim Schütteln

---

[1]) Gaz. chim. ital. 28. II. 1.
[2]) Chem.-Ztg. 1895. 19. 1833.
[3]) Chem.-Ztg. Rep. 1892. 16. 295.
[4]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1899. 146.
[5]) Journ. Pharm. Chim. 1901. VI. 13. 57.
[6]) Chem.-Ztg. 1899. 802.
[7]) Chem.-Ztg. 1900. 1019.
[8]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 204.
[9]) Bull. assoc. belge des chim. 1899. 404.
[10]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1899. 708.

mit Sesamöl diesem die ganze Menge des die Baudouinsche Reaktion verursachenden Körpers entziehen soll.

Soltsien[1]) verfährt zum Nachweise von Sesamöl in Fett- oder Ölmischungen wie folgt: Zu 2—3 Volumteilen des zu untersuchenden Öles oder Fettes (welches, wenn nötig, vorher am Wasserbade geschmolzen wurde) wird ein Volumteil mit Salzsäure versetzter Zinnchlorürlösung (Bettendorfs Reagens, Ph. G. III) gefügt und das Öl damit kräftig durchgeschüttelt, bis eine Emulsion entsteht. Das Reagensglas wird hierauf in ein heißes Wasserbad gestellt, in welchem sich die Zinnchlorürlösung schnell absetzt. Sie ist je nach dem Gehalte der Mischung an Sesamöl hellhimbeerrot bis dunkelweinrot gefärbt. Bei sehr geringem Gehalte an Sesamöl kann nach wiederholtem Schütteln die anfängliche Färbung wieder verblassen. Reines Olivenöl gibt, in der beschriebenen Weise behandelt, nur eine Gelbfärbung, und ranzige Fette und Öle liefern Braunfärbungen. Olivenöle, welche nach Baudouin rötliche Färbungen liefern, zeigen nach Soltsien die Zinnchlorürreaktion nicht.

Die Zinnchlorürreaktion wird von Beythien[2]) und insbesondere von Utz[3]) empfohlen, nach welch letzterem sie von keiner anderen Reaktion an Einfachheit, Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit übertroffen wird.

Von anderen Farbenreaktionen auf Sesamöl, welche jedoch diejenigen von Baudouin und Soltsien an Verläßlichkeit und Empfindlichkeit nicht erreichen, seien noch die folgenden angeführt:

Tocher[4]) schüttelt 15 g Öl mit 15 g einer Lösung von 2 g Pyrogallussäure in 15 g Salzsäure in einem Rohr mit Glashahn, zieht die untere Schichte ab und kocht sie 5 Minuten. Bei Gegenwart von Sesamöl erscheint die Flüssigkeit weinrot mit blauer Fluoreszenz. Silva[5]) hat die Tochersche Reaktion überprüft und gut befunden.

Nach Bishop[6]) ist auch Salzsäure von 21°—22° Bé ein Reagens auf Sesamöl. Nur frischgepreßtes Öl gibt damit keine Reaktion. War dasselbe aber erst einige Tage an Luft und Licht gestanden, so färbt sich die Säure (12 ccm) nach kurzem Schütteln mit dem Öl (8 ccm) grün. Die Färbung ist um so intensiver

---

[1]) Zeitschr. f. öff. Chem. 3. 63.
[2]) Chem.-Ztg. 1900. 1019.
[3]) Chem.-Ztg. 1901. 412.
[4]) Chem.-Ztg. Rep. 1891. 15 u. 33.
[5]) Bull. Soc. Chim. 1893. 88.
[6]) Journ. Pharm. Chim. 1889. 20. 244.

je älter das Öl ist. Bei ganz altem Öl wird die Säure fast blau, gleichzeitig scheiden sich blauviolette Flocken aus. Man kann mit dieser Probe noch 5—10 % Sesamöl in Olivenöl nachweisen, wobei man das Öl eventuell vorher einige Tage an einem hellen Orte stehen läßt.

Lalande und Tambon[1]) schütteln 5 ccm Salpetersäure von 1·4 spez. Gew. 2 Minuten lang mit 15 ccm Öl. Bei Gegenwart von Sesamöl färbt sich die Säure gelb und gibt nach dem sorgfältigen Dekantieren bei Zusatz von Wasser eine weiße Trübung.

Schüttelt man mit Sesamöl versetztes Öl mit $^1/_5$ seines Volumens Salpeterschwefelsäure (aus gleichen Raumteilen Schwefelsäure von 1·845 spez. Gew. und Salpetersäure von 1·33 spez. Gew.) so tritt Grünfärbung ein (Crace-Calvert).

Schwefelsäure von 1·72 spez. Gew. färbt das Öl zuerst bräunlich, beim Umrühren grün.

Eine Mischung von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser bringt eine blaugrüne Färbung hervor (Behrens).

Diese Reaktion wird nach Flückiger[2]) deutlicher, wenn man 5 Tropfen des Öles auf 5 Tropfen des Säuregemisches gießt und die Flüssigkeiten durch Neigen des Rohres in nähere Berührung bringt, so daß eine grüne Mittelzone entsteht. Durch unverzügliches Zusetzen von 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff und Schütteln läßt sich jetzt eine obere, schön grüne Schicht herstellen, die sich langsamer entfärbt, als dies sonst der Fall ist.

Die wichtigsten Konstanten von drei Sesamölen bestimmter Provenienz wurden nach Utz[3]) wie folgt gefunden:

	Afrikanisches Sesamöl	Indisches Sesamöl	Levantinisches Sesamöl
Spezifisches Gewicht bei 15° C.	0·9232	0·9218	0·9220
Polarisation	+ 1·6°	+ 1·4°	+ 0·8°
Jodzahl	106·3	104·8	107·7
Schmelzpunkt der Fettsäuren	24·6—24·8	24·2—24·8	24·6—24·7
Refraktometeranzeige bei 25° C.	67·5	66·2	67·0
„ „ 40° C.	59·5	58·2	59·1
„ d. Fettsäuren b. 25° C.	53·2	53·5	51·0
„ „ „ „ 40° C.	45·0	47·2	45·1

[1]) Journ. Pharm. Chim. 1891. 23. 234.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 235.

[3]) Pharm. Ztg. 1900. 45. 490; Chem.-Ztg. Rep. 1900. 200.

Verfälschungen des Sesamöls mit trocknenden Ölen werden durch die Erhöhung der Jodzahl und durch die größere Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe erkannt.

Cottonöl läßt sich mit Hilfe der Halphenschen Reaktion und der Salpetersäurereaktion und durch den höheren Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fettsäuren nachweisen.

Ein Rübölzusatz erniedrigt die Verseifungszahl. Außerdem kann die Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fettsäuren Anhaltspunkte zur Erkennung dieser Verfälschung liefern.

Arachisöl, mit welchem Sesamöl oft verfälscht wird, läßt sich durch Bestimmung des spez. Gew. und durch Darstellung der Arachinsäure (s. Arachisöl) nachweisen.

Gute Sorten von Sesamöl werden für Speisezwecke und zur Herstellung von Margarine etc. verwendet. Geringwertige Sorten finden in der Seifenfabrikation und als Brennöl Verwendung. Bemerkt sei noch, daß bei Verarbeitung des Sesamöles in der Seifenfabrikation ziemlich weiche Seifen erhalten werden, weshalb für diese Zwecke häufig Fettzusätze in Anwendung kommen.

11. Bucheckernöl.

Buchenkernöl. — Oleum Fagi silvaticae. — Huile de faines, de fruits du hêtre. — Beechnut oil. — Olio di faggio.

Das Öl wird aus der Frucht der Rotbuche, Fagus silvatica, gewonnen. Es ist hellgelb, ohne besonderen Geruch, von fadem Geschmack und dient als Speise- und Brennöl.

Bucheckernöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige im Oleorefraktometer
Bei 15° C.: 0·9225 (Chateau), 0·920 (Souchère), 0·9225 (Schübler), 0·9205 (Massie), 0·9220—0·9225 (De Negri u. Fabris).	—17° bis —17·5° C. (De Negri u. Fabris)	95·16 (Girard)	196·25 (Girard) 191—196 (De Negri u. Fabris)	104·4 (Girard) 111·2 (De Negri u. Fabris)	65° C. (Maumené) 63°—65° C. (De Negri u. Fabris)	+16·5 bis +18 (Jean)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl
24° C. (Girard)	17° C. (Girard)	114 (De Negri u. Fabris)
23° C. (De Negri u. Fabris)		

Es gibt bei einigen der Reaktionen Chateaus, vornehmlich mit Chlorzink, Zinnchlorid und salpetersaurem Quecksilberchlorid auffallende Farbenerscheinungen.

Bei den Reaktionen nach Heydenreich, Hauchecorne und Brullé ergeben sich orange Färbungen.[1])

Das Öl wird, da es nicht leicht ranzig wird, viefach verfälschungsweise dem Mandelöl zugefügt; zur Erkennung eines solchen Zusatzes wird die Jodzahl einen guten Anhaltspunkt ergeben.

12. Paranußöl.[2])

Huile de châtaignes du Brésil. — Brazil nut oil.

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9185 (Schädler), 0·9170—0·9185 (De Negri und Fabris).

Erstarrt bei 1° C. (Schädler), 0°—4° C. (De Negri und Fabris).

Verseifungszahl: 193·4.

Jodzahl: 95—106·22.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 28°--30° C.

Jodzahl der Fettsäuren: 108.

Dieses in den brasilianischen Kastanien, Bertholletia excelsa, enthaltene Öl ist nur wenig gefärbt und geruchlos und scheidet bei längerem Stehen Glyceride fester Fettsäuren ab. Es findet als Speiseöl und in der Seifenfabrikation Verwendung. Die Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe beträgt 50° bis 52° C.

13. Gartenkressenöl.[3])

Huile de cresson alénois. — Garden cress oil.

Dieses Öl wird aus den Samen der Gartenkresse, Lepidium sativum, gewonnen. Es stellt ein orangefarbiges, eigentümlich

---

[1]) De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 559.

[2]) De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 563.

[3]) De Negri u. Fabris, Annali del Laboratorio chimico centrale delle Gabelle 1893; Crossley u. Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 992.

Gartenkressenöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer
Bei 15° C.: 0·924 (Schädler), 0·920 (De Negri u. Fabris). Bei 15·5° C., bezogen auf Wasser von 15·5° C.: 0·9210 (Crossley u. Le Sueur)	— 15° C. (Schädler)	0·44 (Crossley u. Le Sueur)	178 (De Negri u. Fabris) 181·5 (Crossley u. Le Sueur)	108—108·8 (De Negri u. Fabris) 101·72 (Crossley u. Le Sueur)	92°—95° C. (De Negri u. Fabris)	Bei 40° C.: 60·5 (Crossley u. Le Sueur) Brechungsindex 1·4622 (Crossley u. Le Sueur)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Jodzahl
16°—18° C. (De Negri u. Fabris)	111·40 (De Negri u. Fabris)

riechendes Öl dar, welches, wie alle Kruziferenöle, eine ziemlich niedrige Verseifungszahl besitzt.

Crossley und Le Sueur fanden den Gehalt einer Probe an freier, auf Ölsäure berechneter Säure zu 2·66 %.

Es dient als Ersatz für Rüböl zu Beleuchtungszwecken.

14. Luffaöl.[1])

Spez. Gew. bei 15·5° C., bezogen auf Wasser von 15·5° C.: 0·9254.

Hehnersche Zahl: 94·8.

Reichert-Meißlsche Zahl: 1·43.

Verseifungszahl: 187·8.

Jodzahl: 108·51.

Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C.: 62.

Brechungsindex: 1·4660.

Dieses Öl wird in Ostindien aus den Samen von Luffa

[1]) Crossley u. Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 992.

aegyptica, einer Cucurbitaceae, gewonnen und ist dunkelrötlichbraun gefärbt.

Eine von Crossley und Le Sueur untersuchte Probe enthielt 7·25 % freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäuren.

Es findet hauptsächlich für medizinische Zwecke Verwendung.

15. Hederichöl.[1])

Huile de rhaphanistre. — Hedge mustard oil. — Olio di rafano.

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9175.
Erstarrt weit unter —8° C.
Verseifungszahl: 174·0.
Jodzahl: 105 (v. Hübl).

Aus den Samen des Ackerrettigs, Raphanus raphanistrum. Das Öl hat einen milden, hinterher kratzenden Geschmack und rübsenartigen Geruch. Seine Verseifungszahl und Jodzahl stehen denen des Rüböles sehr nahe. Zu seiner Erkennung in reinem Zustande oder in Mischungen mit Rüböl werden 5 g der Probe mit alkoholischer Kalilauge unter Erwärmen teilweise verseift, die Seife durch Filtrieren von dem unverseiften, goldgelb gefärbten, fast geruch- und geschmacklosen Öl getrennt, das Filtrat eingedampft und mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Waren größere Mengen Hederichöl vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit deutlich grün.

Das Hederichöl wird wie Rüböl verwendet und auch unter diesem Namen, für sich allein oder mit Rüböl gemischt, in den Handel gebracht.

16. Schwarzsenföl.

Oleum Sinapis nigrae. — Huile de moutarde noire. — Black mustard oil. — Olio di senapa nera.

Es wird aus den Samen des schwarzen Senfs, Sinapis nigra aus der Familie der Cruciferen, erhalten. Es ist bräunlich gelb, schmeckt milde und ist meist geruchlos (De Negri und Fabris). De Negri und Fabris haben stets einen Schwefelgehalt im Schwarzsenföl nachgewiesen, durch welchen es sich in den meisten Fällen in Gemischen mit Olivenöl erkennen läßt. Außerdem wird die niedrige Verseifungszahl ein Erkennungsmittel für dieses Öl in Gemischen mit Olivenöl abgeben.

Nach de Negri und Fabris geben auch die Reaktionen von Heydenreich und Hauchecorne wertvolle Anhaltspunkte.

---

[1]) Valenta, Dinglers Polyt. Journ. 247. 36.

Schwarzsenföl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer
Bei 15° C.: 0·9170 (Chateau), 0·9183 (Clarke), 0·916—0·920 (Allen), 0·9170-0·9175 (De Negri u. Fabris). Bei 15·5° C. (bezogen auf Wasser von 15·5° C.): 0·9155 (Crossley u. Le Sueur)	—17·5° C. (Chateau)	96·05 (Crossley u. Le Sueur)	174·0—174·6 (De Negri u. Fabris) 181—181·9 (Shukoff) 173·3 (Crossley u. Le Sueur)	96 (Moore) 106·25 bis 106·57 (De Negri u. Fabris) 114·9 bis 120 (?) (Shukoff) 98·84 (Crossley u. Le Sueur)	44° C. (Girard) 42°—43° C. (De Negri u. Fabris)	Bei 40° C.: 59·5 (Crossley u. Le Sueur) Brechungsindex 1·4655 (Crossley u. Le Sueur)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl
16° C. (Girard) 16°—17° C. (De Negri u. Fabris)	15·5° C. (Girard)	109·6 (De Negri u. Fabris)

Das Öl des schwarzen Senfes enthält nach Goldschmiedt[1]) die Glyceride der Behensäure und Erucasäure, ferner Glyceride flüssiger Fettsäuren.

Nördlinger fand den auf Ölsäure berechneten Säuregehalt zweier Senföle zu 0·68 und 1·02 %, und eine von Crossley und Le Sueur[2]) untersuchte Probe enthielt 1·85 % freier Fettsäuren.

---

[1]) Wiener Akademieberichte 1870. 2. 451.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 992.

Es dreht die Polarisationsebene nach links; Crossley und Le Sueur fanden bei einem Muster im 200 mm-Rohr die Ablenkung zu — 17′.

Das Öl findet in der Pharmazie und in der Seifenfabrikation Verwendung.

17. Weißsenföl.[1])

Oleum sinapis albae. — Huile de moutarde blanche. — White mustard oil. — Olio di senapa bianca.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer
Bei 15° C.: 0·9142 (Chateau), 0·914—0·916 (Allen), 0·9145 (Schädler), 0·9142 (Bornemann), 0·9125—0·9160 (De Negri u. Fabris). Bei 15·5° C. (bezogen auf Wasser von 15·5° C.): 0·9142 (Crossley u. Le Sueur)	— 16·25° C. (Chateau) — 8° bis — 16° C. (Schädler) — 16° C. (Bornemann)	95·86 (Crossley u. Le Sueur)	170·3 bis 171·4 (De Negri u. Fabris) 171·2 (Crossley u. Le Sueur)	92·1—93·8 (De Negri u. Fabris) 96·75 (Crossley u. Le Sueur)	44°—45° C. (De Negri u. Fabris)	Bei 40° C.: 58·5 (Crossley u. Le Sueur) Brechungsindex 1·4649

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Jodzahl
15°—16° C. (De Negri u. Fabris)	94·7—95·87 (De Negri u. Fabris)

Dieses aus den Samen von Sinapis alba erhaltene Öl ist hellgelb und nähert sich in seinen Eigenschaften sehr dem Schwarz-

[1]) De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 554; Crossley u. Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 992.

senföl; es ist von diesem und den anderen Cruciferenölen nur schwierig zu unterscheiden. In dem kalt gepreßten Öle ist nach Schneider, Mailho und de Negri und Fabris kein Schwefel nachweisbar.

Eine von Crossley und Le Sueur untersuchte Probe enthielt 1·36 % auf Ölsäure berechneter, freier Fettsäuren und zeigte im polarisierten Lichte im 200 mm-Rohr eine Ablenkung von — 9′.

Das Öl wird hauptsächlich als Brennöl verwendet.

Die beiden Cruciferenöle von Sinapis juncea und Sinapis napus wurden von Crossley und Le Sueur[1]) untersucht. Sie besitzen die folgenden Konstanten:

	Sinapis juncea	Sinapis napus
Spez. Gew. bei 15·5° C. (bezogen auf Wasser von 15·5° C.)	0·9158—0·9206	0·9146
Säurezahl	3·72—7·12	3·77
Hehnersche Zahl	95·49	95·55
Reichert-Meißlsche Zahl	0·33—0·89	—
Verseifungszahl	172·10—180·10	167·70
Jodzahl	101·82—108·29	97·70
Optisches Drehungsvermögen im 200 mm-Rohre	— 18′ bis — 25′	— 15′
Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C.	60	58·8
Brechungsindex	1·4659	1·4650

Das Öl von Sinapis juncea ist hellgelb und findet in Indien als Speiseöl und auch als Medizinalöl Verwendung.

Das Öl von Sinapis napus besitzt eine lichtbraune Farbe.

18. Rüböle.

Die Rüböle werden aus den Samen einiger Varietäten des zur Familie der Cruciferen gehörigen, wilden Feldkohls (Brassica campestris) gepreßt. Die Produkte werden meist sämtlich als Rüböl bezeichnet, man unterscheidet aber häufig in Rüböl und Kohlsaatöl, seltener in Rapsöl, Rübsenöl und Kohlsaatöl.

Schädler unterscheidet:

1. Kohlsaatöl, Kolzaöl. — Oleum Brassicae. — Huile de Colza. — Colza oil. — Olio di Colza.

Von Brassica campestris, Kohlsaat.

[1]) De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 554; Crossley u. Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 992.

Rüböl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Reichertsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige
Bei 15° C.: 0·9112—0·9175 (Schädler), 0·914—0·917 (Allen), Kolzaöl: 0·9142, Rapsöl: 0·9151 (Souchère), Kolzaöl: 0·915—0·917 (De Negri u. Fabris). Bei 15·5° C.: 0·9133—0·9168 (Thomson u. Ballantyne), 0·9132—0·9159 (Archbutt). Bei 15·5° C. (bezogen auf Wasser von 15·5° C.): 0·9141—0·9171 (Crossley u. Le Sueur). Bei 18° C.: 0·9144—0·9168 (Stilurell). Bei 23° C.: 0·910 (Dieterich). Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8632 (Allen). Bei 100° C.: 0·8635 (Thörner).	— 1° bis — 10° C. (Schädler) — 4° bis — 6·25° C. (Girard) 0° C. (nach 8 Stunden) (Holde)	95·1 (Bensemann) 95·0 (Dietzel u. Kreßner)	0·25 (Reichert) 0·3—0·4 (Medicus u. Scherer) 0—0·4 (Crossley u. Le Sueur)	178·7 (Köttstorfer) 177 (Valenta) 175·3 (Dieterich) 175—179 (Allen) 170—176·4 (Archbutt) 170·6—175·3 (Thomson u. Ballantyne) 175—177 (De Negri u. Fabris) 177—179 (Thörner) 172—178 (Benedikt u. Wolfbauer) 171—179 (Holde) 170—178 (Ulzer) 169·40—173·40 (Crossley u. Le Sueur) 175·5—181 (?) (Shukoff)	100 (v. Hübl) 103·6 (Moore) 98·5—105 (Dieterich) 100·8—102·4 (Archbutt) 99·1—105·6 (Thomson u. Ballantyne) 97·65—102·1 (De Negri u. Fabris) 101·1 (Wallenstein u. Finck) 98—100 (Thörner) 98—104 (Benedikt u. Wolfbauer) 98—104 (Holde) 98—102 (Ulzer) 96·66—104·84 (Crossley u. Le Sueur) 94·3—110·4 (?) (Shukoff)	57°—58° C. (Maumené) 60°—92° C. (Baynes) 55°—64° C. (Archbutt) 51°—60° C. (Allen) 49°—51° C. (De Negri u. Fabris)	Im Oleorefraktometer: + 15 bis + 18·5 (Jean) Im Butterrefraktometer bei 25° C.: 68 (Mansfeld) Bei 40° C.: 58·5—59·2 (Crossley u. Le Sueur) Brechungsindex: Bei 15° C.: 1·4720—1·4757 (Strohmer) Bei 20° C.: 1·4735 (Holde) Bei 60° C.: 1·4667 (Thörner)

Fettsäuren.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Acetylzahl	Brechungsindex
Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8438 (Allen) Bei 100° C. (Wasser von 100° C. = 1): 0·8758 (Archbutt)	20·1° C. (v. Hübl) 18·3°—19·5° C. (Allen) Beginn: 18°—19° C. Ende: 21°—22° C. (Bensemann) 18·5°—21° C. (Archbutt) 17°—19° C. (De Negri u. Fabris) 20° C. (Thörner)	12·2° C. (v. Hübl) 18·5° C. (Allen) 17°—18° C. (Bensemann) 16° C. (Thörner)	185 (Thörner)	321·2 (Allen) 307 (Williams) 314 (Valenta) 307 (Benedikt u. Ulzer)	96·3—99·02 (Morawski u. Demski) 105·6 (Williams) 99·8—103·1 (De Negri u. Fabris) 97—99 (Thörner) Jodzahl der flüssigen Fettsäuren: 120·7 (Wallenstein u. Finck)	6·3 (Benedikt-Ulzer)	Bei 60° C.: 1·4901 (Thörner)

2. ***Rapsöl, Repsöl.*** — *Oleum Napi.* — *Huile de navette.* — *Rape seed oil.* — *Rape oil.* — *Olio di Ravizzone.*

Von Brassica campestris var. Napus, Raps.

3. ***Rüböl, Rübsenöl.*** — *Oleum Raparum.* — *Huile de rabette.* — *Rubsen seed oil.* — *Rubsen oil.* — *Olio di rapa.*

Von Brassica campestris var. Rapa, Rübsen.

Das raffinierte Rüböl ist hellgelb und besitzt einen charakteristischen Geruch, welcher zu seiner Erkennung dienen kann, und einen unangenehmen Geschmack. 100 Teile Alkohol lösen nach Jüngst 0·534 Teile Rüböl.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht es hauptsächlich aus den Glyceriden der Ölsäure, Stearinsäure und Erucasäure. Nach Reimer und Will[1]) ist die flüssige Säure des Rüböles nicht Ölsäure, sondern Rapinsäure, welche von Zellner als eine Isomere der Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ bezeichnet wird, während ihr Reimer und Will die Formel $C_{18}H_{34}O_3$ zulegten. Außerdem glaubten Reiner und Will im Rüböle Behensäure nachgewiesen zu haben, Ponzio[2]) und Archbutt[3]) konstatierten jedoch, daß diese Säure Arachinsäure ist. Der Arachinsäuregehalt eines Rüböles wurde von Ponzio zu 0·4 % gefunden, während ihn Archbutt bis zu 1·43 % angibt.

Kugelige Fettmassen, welche sich aus einem Rüböle bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden hatten, zeigten nach Halenke und Möslinger[4]) bei einem Schmelzpunkte von 38·5° C. die Verseifungszahl 161·76, die daraus abgeschiedenen Fettsäuren bei einem Schmelzpunkte von 34° C. die Verseifungszahl 160·05. Die Ausscheidungen bestanden daher aus dem fast reinen Glyceride der Erucasäure. Reimer und Will[5]) fanden dagegen, daß das Stearin aus älterem Rüböl wesentlich aus Dierucin, dem Diglyceride der Erucasäure, besteht. Durch Lösen in wenig Äther, Filtrieren und Versetzen des Filtrates mit Alkohol erhält man es in Form farbloser, bei 47° C. schmelzender Nadeln.

Zumeist die minderen Sorten von Rüböl (Öle zweiter und dritter Pressung) sind schwefelhaltig.

Fox und Riddick fanden in einigen Rübölen folgende Schwefelgehalte:

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1887. 2388.
[2]) Gaz. Chim. 1894. 595.
[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 1099.
[4]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 19. 3320.
[5]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1886. 332; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889. 183.

	mg pro Liter
Reines, braunes Rüböl	203
Mit Schwefelsäure gereinigtes Rüböl .	240
Mit „Walkerde" gereinigtes Rüböl .	143

Der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen (Phytosterin) wurde von Allen und Thomson mit bis zu 1 %, von Thomson und Ballantyne zu 0·58—0·70 % angegeben.

Den auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren fanden in je einer Probe Rechenberg und Salkowski zu 6·64 resp. 4·28 %, Nördlinger[1]) in 3 Sorten gepreßter Speiseöle zu 0·53—1·82 %, im Mittel zu 1·19 %, in 9 Sorten gepreßter, technischer Öle zu 0·52—6·26 %, im Mittel zu 2·88 %, und in zwei extrahierten Ölen zu 0·77 resp. 1·10 %. Thomson und Ballantyne fanden den Gehalt an freien Fettsäuren in 5 Proben zwischen 2·43 und 6·24 %, Archbutt in 50 Proben zwischen 1·7 und 5·5 %, und Crossley und Le Sueur[2]) in 6 Proben zwischen 0·36 und 1·00 % schwankend.

Bei der Elaïdinprobe liefert Rüböl eine weiche, butterartige, wenig charakteristische Masse.

Sehr charakteristisch ist hingegen für Rüböl seine Schwerlöslichkeit in Eisessig (vergl. S. 511) und seine verhältnismäßig hohe Viskosität (vergl. S. 491).

Das optische Drehungsvermögen fanden Crossley und Le Sueur bei 6 untersuchten Proben zwischen 0 und —10′ schwankend.

Die Rüböle werden mit Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Leindotteröl, Hederichöl, Baumwollsamenöl, Tran, Harzöl und Paraffinöl verfälscht.

Nach Allen erhöhen alle Verfälschungen (mit Ausnahme von Cruciferenölen und Mineralöl) das spezifische Gewicht. Auch hat reines Rüböl eine konstante und größere Viskosität als die zur Verfälschung benutzten Öle, so daß die Viskositätsbestimmung eine vorzügliche Prüfungsmethode ist, namentlich, wenn man dabei mit anerkannt reinem Rüböl vergleicht.

Zusätze von Mineralöl und Harzöl werden durch Bestimmung des unverseifbaren Anteiles gefunden.

Der Schmelzpunkt der Fettsäuren wird durch einen Zusatz von Cottonöl erhöht werden, während ihn die stark trocknenden Öle erniedrigen.

Zur Entscheidung der Frage, ob ein reines Cruciferenöl

---

1) Pharm. Centralh. 1890. 11. 713.
2) Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 992.

(Rüböl, Hederichöl etc.) vorliege, wird jedoch am besten die Verseifungszahl bestimmt, wobei man sich natürlich vorher von der Abwesenheit von Mineralöl oder Harzöl überzeugen muß. Dieselbe liegt in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle zwischen 172 und 175.

Zusätze von Leinöl, Hanföl und Mohnöl zum Rüböl verraten sich außer durch die höhere Verseifungszahl auch durch die höhere Jodzahl und durch die Maumenésche Probe. Die Jodzahlen für reine Rüböle schwanken meist zwischen 98 und 104, die der raffinierten Öle sind meist 2—3 Einheiten niedriger als die der rohen.

Tran wird durch die Reaktion mit Chlor und mit Phosphorsäure und auch durch den Geruch erkannt. Nach Schweißinger wird Rüböl auch mit raffiniertem Fischöl verfälscht. Dasselbe hat reinen, nicht fischigen Geschmack und 0·931 spez. Gew. Die Fettsäuren schmelzen bei 26° C., erstarren bei 19° C., Verseifungszahl des Fettes 218, Jodzahl 142. 20 % Fischöl lassen sich noch mit der Cholesterinreaktion nach Salkowski (S. 49) nachweisen. Mit Sicherheit ist jedoch dieser Zusatz durch die Verseifungszahl und die Jodzahl zu konstatieren.

Zum Nachweis von Rüböl oder einem anderen Cruciferenöl in Ölgemischen sind die S. 152 beschriebenen Schwefelproben in der Praxis noch vielfach gebräuchlich; da die Samen der Cruciferen schwefelhaltige Substanzen enthalten, sind die Öle in der Tat häufig schwefelhaltig. Doch fanden De Negri und Fabris kalt gepreßte Öle schwefelfrei, und ebenso enthalten gut raffinierte Öle des Handels keinen Schwefel, während andererseits mit Schwefelkohlenstoff bereitete Extraktöle (Olivenkernöl etc.) schwefelhaltig sein können.

Rüböl wird in erster Linie als Brennöl und Schmiermaterial, aber auch zur Herstellung von Seifen, als Speiseöl, als Spicköl etc. verwendet.

19. Rettigöl.[1])

Huile de raifort. — Radish seed oil.

Dasselbe stammt aus den Samen des Gartenrettigs, Raphanus sativus L., ist lichtbraun gefärbt und dem Rüböl ähnlich zusammengesetzt. De Negri und Fabris haben in einer Probe geringe Mengen von Schwefel gefunden.

Das optische Drehungsvermögen fanden Crossley und

[1]) De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 555; Crossley u. Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 992.

Rettigöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige
Bei 15° C.: 0·9175 (Schädler), 0·9175 (De Negri u. Fabris). Bei 15·5° C. (bez. auf Wasser v. 15·5° C.): 0·9163 (Crossley u. Le Sueur)	—10° bis —17·5° C. (Schädler)	95·94 (Crossley u. Le Sueur)	0·33 (Crossley u. Le Sueur)	178·05 (De Negri u. Fabris) 173·8 (Crossley u. Le Sueur)	95·6—95·9 (De Negri u. Fabris) 92·85 (Crossley u. Le Sueur)	51° C. (De Negri u. Fabris)	In Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C.: 57·5 (Crossley u. Le Sueur) Brechungsindex: 1·4642 (Crossley u. Le Sueur)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl
20° C. (De Negri u. Fabris)	13°—15° C. (De Negri u. Fabris)	97·1 (De Negri u. Fabris)

Le Sueur bei einer Probe zu + 17′ und den Gehalt an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren zu 3·64 %.

Es wird als Speiseöl und zu Beleuchtungszwecken verwendet.

20. Jamboöl.[1])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9150—0·9158.
Erstarrt bei —10° bis —12° C.
Verseifungszahl: 172·3.
Jodzahl: 95·2—95·6.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 19°—21° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 11°—16° C.
Jodzahl der Fettsäuren: 96·1—96·2.

Dieses einer Brassica-Art entstammende Öl besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Rüböl; es ist frei von Schwefel und zeigt

[1]) De Negri u. Fabris, Annali del Laboratorio Chimico Centrale delle Gabelle 1891—92. 137.

bei der Maumenéschen Probe eine Temperaturerhöhung von 51° bis 53° C.

21. Schwarzkümmelöl.[1])

Spez. Gew. bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15·5° C.: 0·9248.

Hehnersche Zahl: 88·83.

Reichert-Meißlsche Zahl: 5·40.

Verseifungszahl: 196·40.

Jodzahl: 116·20.

Refraktometeranzeige bei 40° C. in Zeiß' Butterrefraktometer: 58·5.

Brechungsindex: 1·4649.

Dieses aus den Samen von Nigella sativa stammende Öl ist rotbraun gefärbt und besitzt einen eigentümlichen, intensiven Geruch. Es setzt beim Stehen feste Triglyceride ab.

Eine von Crossley und Le Sueur untersuchte Probe enthielt 24·46 % auf Ölsäure berechnete, freie Fettsäuren.

Es soll in Ostindien für Speise- und Medizinalzwecke Verwendung finden.

Angeblich soll von derselben Pflanze noch ein zweites Öl im ostindischen Handel vorkommen, welches nahezu farblos und so dickflüssig wie Ricinusöl ist.

22. Kirschkernöl.[2])

Huile de cerisier. — Cherry kernel oil.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe
Bei 15° C.: 0·9184 (Schädler),	— 19° bis — 20° C. (Schädler)	195 (De Negri u. Fabris)	110 (De Negri u. Fabris)	45° C. (De Negri u. Fabris)
0·9235—0·9238 (De Negri u. Fabris),	— 19° bis — 20° C. (De Negri u. Fabris)	193·4 (Micko)	114·3 (Micko)	
0·9285 (Micko).				

[1]) Crossley u. Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 992.

[2]) De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 558; Micko, Chem.-Ztg. Rep. 1893. 78 nach d. Zeitschr. d. österr. Apothekervereines.

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl
19°—21° C. (De Negri u. Fabris)	15°—17° C. (De Negri u. Fabris)	189 (Micko)	296·2 (Micko)	114·3 (De Negri u. Fabris)
16°—20·6° C. (Micko)				104·3 (Micko)

Dieses den Fruchtkernen von Prunus cerasus entstammende Öl besitzt eine gelbe Färbung und mandelähnlichen Geruch und gibt mit Biebers Reagens (s. Mandelöl) eine Braunfärbung. Bei Behandlung mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1·4 entsteht eine dunkelrotbraune Färbung. Das extrahierte Öl enthält nach De Negri und Fabris merkliche Mengen von Blausäure. Es findet als Speiseöl und zu Beleuchtungszwecken Verwendung.

23. Kirschlorbeeröl.[1])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9230 (De Negri und Fabris).

Erstarrt bei —19° bis —20° C. (De Negri und Fabris).

Verseifungszahl: 194 (De Negri und Fabris).

Jodzahl: 108·9 (De Negri und Fabris).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 20°—22° C. (De Negri und Fabris).

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 15°—17° C. (De Negri und Fabris).

Jodzahl der Fettsäuren: 112·1 (De Negri und Fabris).

Die Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe beträgt 44·5° C.

Dieses den Kernen von Prunus laurocerasus entstammende Öl ähnelt sehr dem Kirschkernöl und enthält wie dieses merkliche Mengen von Blausäure.

24. Pflaumenkernöl.[2])

Das Öl wird aus den Fruchtkernen der Pflaume, Prunus domestica und Prunus damascaena, gewonnen, ist lichtgelb und nähert sich in seinen Eigenschaften dem Mandelöl, zu dessen Verfälschung es auch vielfach benutzt wird.

---

[1]) De Negri u. Fabris, Annali del Laboratorio Chimico Centrale delle Gabelle 1891—1892. 173.

[2]) De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 558.

Pflaumenkernöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe
Bei 15° C.: 0·9127 (Schädler), 0·9160 (De Negri u. Fabris), 0·91949 (Micko).	— 8·7° C. (Schädler) — 5° bis — 6° C. (De Negri u. Fabris)	191·48 (De Negri u. Fabris) 191·55 (Micko)	100·4 (De Negri u. Fabris) 100·2 (Micko)	44°—45° C. (De Negri u. Fabris)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl
20°—22° C. (De Negri u. Fabris)	13°—15° C. (De Negri u. Fabris)	200·47 (Micko)	279·3 (Micko)	102 (De Negri u. Fabris) 104·2 (Micko)

Eine von Micko untersuchte Probe besaß einen Gehalt von 0·28 % freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäure.

Biebers Reagens (s. Mandelöl) gibt mit Pflaumenkernöl eine rosa Färbung, Salpetersäure vom spez. Gew. 1·4 eine orange Färbung (Micko).

Das Pflaumenkernöl findet in Württemberg als Speiseöl und zu Beleuchtungszwecken Verwendung.

25. Aprikosenkernöl.

Marmottöl. — Oleum Armeniacae. — Huile d'abricotier, de marmotte. — Apricot kernel oil. — Olio di albicocco.

Dieses aus den Fruchtkernen von Prunus armeniaca (Aprikosenbaum) stammende Öl wird wie Mandelöl benutzt. Frisch gepreßtes Öl ist fast farblos, älteres gelb. Dieterich erhielt aus den Kernen eine Ausbeute von 40—41 %. Der Geschmack ist ein charakteristischer und von dem des Mandelöles verschiedener. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt seiner Fettsäuren liegen noch bedeutend niedriger als beim Mandelöl.

Aprikosenkernöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige
Bei 15° C.: 0·915 (Schädler), 0·9191 (Valenta), 0·9204 (Maben), 0·9211 (Micko), 0·9200 (De Negri u. Fabris), 0·915—0·9211 (Dieterich). Bei 15·5° C. (bezogen auf Wasser von 15·5° C.): 0·9195 (Crossley u. Le Sueur) Bei 90° C.: 0·9010-0·9018 (Dieterich)	— 14° C. (Schädler) — 20° C. (Maben, Girard)	95·40 (Crossley u. Le Sueur)	192·9 (Valenta) 192·2 (De Negri u. Fabris) 193·1 (Micko) 193·1 bis 215·13 (?) (Dieterich) 188 (Crossley u. Le Sueur)	100 (v. Hübl) 101 (De Negri u. Fabris) 100 (Girard) 108 (Micko) 100—108·67 (Dieterich) 96·02 (Crossley u. Le Sueur)	46° C. (Girard) 42° bis 46° C. (De Negri u. Fabris)	In Zeiß' Butterrefraktometer bei 25° C.: 65·6 (Beckurts u. Seiler), 66·6 (Mansfeld), 65·5—67·0 (Dieterich). Bei 40° C.: 58 (Dieterich). 56·3 (Crossley) u. Le Sueur). Bei 50° C.: 52·25 (Dieterich).

Fettsäuren.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Refraktometeranzeige
Bei 15° C.: 0·9095 Bei 90° C.: 0·8875 (Dieterich)	4·5° C. (v. Hübl) 2°—5° C. (De Negri u. Fabris) 4·5° C. (Dieterich)	0° C. (v. Hübl)	194 (Micko) 200·1 (Tortelli u. Pergami)	288·6 (Micko) 280·5 (Tortelli u. Pergami)	103·8 (De Negri u. Fabris) 102·6 (Micko) 99·06—99·82 (Dieterich)	In Zeiß' Butterrefraktometer bei 25° C.: 50·25—56·5 Bei 40° C: 50 Bei 50° C.: 41·5 (Dieterich)

Nach De Negri und Fabris soll sich die Reaktion von Nicklès,[1]) nach welcher Aprikosenkernöl mit gelöschtem Kalk eine bleibende Emulsion gibt, während Olivenöle und Mandelöle klar bleiben, zur Erkennung dieses Öles in den letztgenannten Ölen eignen und noch den Nachweis eines Zusatzes von 10 % Aprikosenkernöl zu Mandelöl ermöglichen. Pfirsichkernöl gibt diese Reaktion weniger scharf. Das Biebersche Reagens (siehe Mandelöl) gibt nach Micko eine schön pfirsichrote Färbung. Salpetersäure (vom spez. Gew. 1·4) gibt eine orange Färbung.

Von anderen Farbenreaktionen führt Dieterich[2]) noch an, daß das Aprikosenkernöl mit Molybdänschwefelsäure eine rot bis rotbraune Färbung, bei Mabens' Reaktion (Zinkchlorid) eine schmutzigbraune Färbung und bei der Elaïdinprobe eine gelbe Masse liefert.

Der auf Ölsäure berechnete Gehalt an freien Fettsäuren wurde von Micko in einer Probe zu 0·32 % und von Crossley und Le Sueur[3]) in einer Probe zu 3·05 % gefunden. Dieterich gibt den auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren zu 1·71—1·80 % an.

Die von Crossley und Le Sueur untersuchte Probe besaß ein optisches Drehungsvermögen von + 14′.

Die kritische Lösungstemperatur nach Crismer ergab sich für ein Öl zu 46°—47° C., für die Fettsäuren zu 19·5° C. (Dieterich).

Das Aprikosenkernöl wird als Speiseöl und in sehr großem Maßstabe zur Verfälschung des Mandelöles verwendet.

26. Pfirsichkernöl.

Oleum persicorum. — Huile persique, de pèche. — Peach kernel oil. — Olio di pesco.

Aus den Kernen der Früchte des Pfirsichbaumes, Amygdalus persica. Es ist ein Öl von gelblicher Farbe mit charakteristischem, vom Mandelöle, zu dessen Verfälschung es dient, verschiedenem Geschmacke (s. dort). Das Biebersche Reagens (s. Mandelöl) gibt eine pfirsichrote Färbung. Nach Micko[4]) soll dieses Reagens anfangs keine Veränderung bewirken und nach einer Stunde eine hellbraune Färbung geben.

---

[1]) Jahresbericht f. Pharm. 21. 177.

[2]) Vortrag in d. Abtlg. f. ang. Chem. auf der Naturforscherversamml. in Hamburg 1901.

[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 992.

[4]) Chem.-Ztg. Rep. 1893. 78, nach Zeitschr. d. österr. Apothekervereines.

Pfirsichkernöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige
Bei 15° C.: 0·918 (De Negri u. Fabris), 0·9215 (Micko), Bei 15·5° C.: 0·9232 (Maben).	Unter — 20° C. (Maben)	189·1 (Maben) 191·1—192·5 (De Negri u. Fabris) 191·1 (Micko) 163—192·5 (Dieterich)	92·5—93·5 (De Negri u. Fabris) 99·7 (Micko) 99·5 (Beckurts u. Seiler) Frisches Öl: 109·7 (?) Altes Öl: 98·6 (Dieterich)	42°—43° C. (De Negri u. Fabris)	In Zeiß' Butterrefraktometer bei 25° C.: 66·1 (Beckurts u. Seiler), 66·5 (Mansfeld), 67·2 (Dieterich). Bei 40° C.: 58·5, bei 50° C.: 52·2 (Dieterich).

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Acetylzahl
3°—5° C. (De Negri u. Fabris) 10°—18·9° C. (Micko)	200·9 (Micko)	278·8 (Micko) 276·5 (Benedikt-Ulzer)	94·1 (De Negri u. Fabris) 102 (Micko)	6·4 (Benedikt-Ulzer)

Molybdänschwefelsäure gibt eine schwarze und Mabens' Reagens (Zinkchlorid) eine purpurbraune Färbung (Dieterich).

Der auf Ölsäure berechnete Gehalt an freier Säure wird von Dieterich[1]) zu 2·73—3·27 % angegeben. Die nach Crismer bestimmte, kritische Lösungstemperatur wurde zu 41° C. gefunden.

Das Pfirsichkernöl wird hauptsächlich zur Verfälschung des Mandelöles verwendet.

27. Mandelöl.

Oleum Amygdalarum. — Huile d'amandes. — Almond oil. — Olio di mandorlo.

Das Mandelöl wird aus den süßen und bitteren Mandeln, den Samen der beiden Varietäten des Mandelbaumes, Prunus amygdalus var. dulcis und var. amara, gewonnen. Das Öl ist leichtflüssig, hellgelb, fast geruchlos und von angenehmem Geschmack; es wird

[1]) Vortrag in der Abteilung f. ang. Chem. auf der Naturforscherversammlung in Hamburg 1901.

Mandelöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige
Bei 12° C.: aus bitteren Mandeln: 0·9168, aus süßen Mandeln: 0·9154 (Mills u. Akitt). Bei 15° C.: 0·917—0·920 (Chateau), 0·914—0·920 (Allen), 0·9180 (Maben), 0·9186 (Valenta), 0·9183 (Massie), aus süßen Mandeln: 0·9190 bis 0·9195, aus bitteren Mandeln: 0·9175-0·9195 (De Negri u. Fabris)	— 10° C. (Girard) — 21·5° C. (Maben) — 10° bis — 20° C. (Schädler)	96·6 (West Knight)	195·4 (Valenta) 187·9 (Moore) 190·9 (Dieterich) Aus süßen Mandeln: 190·5—191·2 Aus bitteren Mandeln: 189·5—191·7 (De Negri u. Fabris) 190—192 (Thörner) 193 (Ulzer)	98·4 (v. Hübl) 96·6—99·2 (Beringer) 96·2—101·9 (Dieterich) Aus süßen Mandeln: 98·4 (Moore) Aus süßen Mandeln: 93—95·4 Aus bitteren Mandeln: 94·1—96·5 (De Negri u. Fabris) 98·5 (Ulzer)	52°—54° C. (Maumené) 53° C. (Del Torre) Aus süßen Mandeln: 51°—52° C. Aus bitteren Mandeln: 51°—53° C. (De Negri u. Fabris)	Im Oleorefraktometer: + 6 (Jean) + 7 (Bruyn u. van Leent) Im Butterrefraktometer bei 25° C.: 64 (Beckurts u. Seiler) 64·0—64·8 (Dieterich) Brechungsindex bei 66° C.: 1·4555 (Thörner)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Acetylzahl	Brechungsindex
14° C. (v. Hübl) 13°—14° C. (De Negri u. Fabris)	5° C. (v. Hübl)	204 (Thörner) 200·6 (Tortelli u. Pergami)	277·8 (Benedikt-Ulzer) 279·6 (Tortelli u. Pergami)	Aus süßen Mandeln: 93·5—95·5 Aus bitteren Mandeln: 94·1—96·5 (De Negri u. Fabris)	5·8 (Benedikt-Ulzer)	Bei 60° C.: 1·4461 (Thörner)

leicht ranzig. Nach Gusserow enthält es kein Stearin und besteht hauptsächlich aus Trioleïn.

Eine von Salkowski untersuchte Probe Mandelöl enthielt 0·75 % freie Fettsäuren (auf Ölsäure berechnet).

Es wird vielfach mit Mohnöl, Sesamöl, Nußöl, Baumwollsamenöl, Olivenöl und Specköl und in sehr großem Maße mit Pfirsich- und Aprikosenkernöl verfälscht. Nach Schädler soll man solche Zusätze am Geschmack erkennen.

Nach Allen können Verfälschungen oft durch die spektroskodische Prüfung erkannt werden, das Absorptionsspektrum des reinen Mandelöls zeigt nämlich keine Bänder und absorbiert das Rot und Violett nur wenig.

Die meisten der Zusätze erhöhen ferner das spezifische Gewicht.

Nußöl und Mohnöl erhöhen die Jodzahl in sehr auffälliger Weise, Sesamöl und Cottonöl in geringerem Grade. Cottonöl erhöht ferner den Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt der Fettsäuren. Sowohl Sesamöl als auch Cottonöl sind ferner durch die bei diesen Ölen angegebenen Farbenreaktionen (Bandouins' Probe, Halphens' Probe etc.) nachweisbar. Specköl und Olivenöl geben schon feste Abscheidungen, wenn sie 20 Minuten bei — 5° C. erhalten werden. Specköl verrät sich ferner durch den Geruch beim Erwärmen.

Besonders charakteristisch für Mandelöl ist der niedrige Schmelz- und Erstarrungspunkt seiner Fettsäuren. Nach den Arbeiten der Pharmakopöe-Kommission des deutschen Apothekervereins müssen die Fettsäuren bei 15° C. dauernd flüssig bleiben, mit dem gleichen Volumen Weingeist eine noch bei 15° C. klare Lösung geben und sich auch mit dem doppelten Volumen Weingeist nicht trüben. Dann sind Zusätze von Olivenöl, Sesamöl, Erdnußöl und Cottonöl ausgeschlossen. Pfirsichkernöl und Aprikosenkernöl verhalten sich jedoch hierbei wie Mandelöl. Die beiden letztgenannten Öle sind bei — 20° C. noch ziemlich dünnflüssig, während Mandelöl bei dieser Temperatur bereits opak und zähflüssig ist.

Bei der Elaïdinprobe ergibt reines Mandelöl eine weiße, feste Masse, ähnlich wie Olivenöl, während Aprikosenkernöl und Pfirsichkernöl mehr oder weniger gelb gefärbte Massen liefern.

Bieber,[1]) nach welchem das meiste „Mandelöl“ des Handels Pfirsichkernöl ist, weist die gebräuchlichsten Verfälschungen mit einer Mischung von gleichen Gewichtsteilen konzentrierter Schwefel-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 264.

säure, roter Salpetersäure und Wasser nach. Davon wird 1 T. mit 5 T. Öl gemischt.

Reines Mandelöl gibt ein schwach gelblichweißes Liniment, welches später ins Rötliche übergeht.

Pfirsichkernöl wird sofort pfirsichblütenrot, dann dunkelorange.

Sesamöl wird blaßgelbrot, dann schmutzig orangerot.

Mohnöl und Nußöl geben ein etwas weißeres Liniment als Mandelöl. Nach Haag ist diese Angabe Biebers dahin zu korrigieren, daß Nußöl nicht ein weißes, sondern frisch gepreßt ein orangegelbes Liniment gibt.

Durch diese Reaktion lassen sich nach De Negri und Fabris[1]) noch Zusätze von 15 % Pfirsichkernöl oder Sesamöl erkennen. Um diese beiden Öle voneinander zu unterscheiden, mischt man mit Salpetersäure von 1·40 spez. Gew., dabei gibt Mandelöl ein blaßgelbes Liniment, Pfirsichkernöl ein rotes, Sesamöl ein schmutzig grünlichgelbes, später rotes Gemisch, Mohnöl und Nußöl ein ganz weißes Liniment.

Reines Mandelöl soll nach Pharm. germanica II. beim kräftigen Schütteln mit einer Mischung von 2 T. Wasser und 3 T. rauchender Salpetersäure im Verhältnisse von 5 T. Öl zu 1 T. Säure eine weißliche, keine braune oder rote Mischung geben und sich nach einigen Stunden in eine weiße, starre Masse und eine farblose Flüssigkeit scheiden (Schlickum). Kremel[2]) bestätigt, daß sich bei dieser Probe die Gegenwart von Sesam-, Arachis-, Olivenkern- und Aprikosenkernöl sofort durch die eintretende Gelb- oder Orangefärbung verrät. Er fand außerdem, daß das Öl aus bittern Mandeln weit längere Zeit zum Erstarren braucht, als das aus süßen. Nach Vulpius[3]) verhalten sich reine Mandelöle in Bezug auf die Zeitdauer des Festwerdens bei dieser Probe verschieden, doch wird keine sonst unverdächtige Probe später als nach 6 Stunden, keine verdächtige früher als nach 12 Stunden fest.

Nach Maben[4]) ist Zinkchlorid ein gutes Reagens auf Aprikosenkernöl und Pfirsichkernöl. Rührt man nämlich 10 Tropfen Öl mit 5 Tropfen einer durch Auflösen von Zinkoxyd in starker Salzsäure hergestellten, gesättigten Zinkchloridlösung mit dem Glasstabe zusammen, so bleibt Mandelöl ungefärbt, Pfirsichkernöl

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 33. 557.
2) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 568.
3) Arch. f. Pharm. 25. 29.
4) Pharm. Journ. [3]. 16. 199.

wird purpurbraun, Aprikosenkernöl schmutzigbraun mit Purpurstich.

Nach Maben[1]) sollen ferner Pfirsichkernöl und Aprikosenkernöl Blausäure enthalten und Mandelöl nicht. Dagegen haben De Negri und Fabris[2]) nachgewiesen, daß gepreßte Öle keine Blausäure enthalten, mit Äther extrahierte Öle jedoch einen Gehalt an Blausäure aufweisen. Die Blausäure ist sohin nur als ein zufälliger Begleiter der Rosaceenöle anzusehen.

Der Nachweis der Blausäure kann nach De Negri und Fabris in folgender Weise geführt werden:

5 g Öl werden in einer Porzellanschale mit 5 ccm gelbem Schwefelammonium und etwas Ammoniak unter beständigem Umrühren und zeitweiligem Zusatz von ganz verdünntem Ammoniak gekocht, bis der Geruch nach Schwefelammonium verschwunden ist, dann wird durch ein nasses Filter in eine Eprouvette filtriert und nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure mit Eisenchloridlösung geprüft.

28. Eichelöl — Eicheckernöl.[3])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9162.
Erstarrungspunkt: —10° C.
Verseifungszahl: 199·3.
Jodzahl: 100·7.
Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe: 60° C.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 25° C.

Dieses dunkelbraune, fluoreszierende Öl wird aus den Eicheln von Quercus agrifolia gewonnen. Bei der Milliauschen Reaktion (s. Cottonöl) gibt es eine schwache Färbung. Die Elaïdinreaktion ist nicht charakteristisch.

29. Hartriegelöl.[4])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·921.
Erstarrt bei —15° C.
Verseifungszahl: 192·05.
Jodzahl: 100·8.
Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe: 52° C.

---

[1]) J. B. f. Pharm. XXI. 177.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 556.
[3]) Blasdale, Journ. Amer. Chem. Soc. 1895. 17. 935—941.
[4]) De Negri u. Fabris, Annali del Laboratorio Chimico Centrale delle Gabelle 1891—1892. 181.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 34⁰—37⁰ C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 29⁰—31⁰ C.
Jodzahl der Fettsäuren: 102·75.

Dieses Öl stammt aus den Samen des Hartriegels Cornus sanguinea; es besitzt eine gelblichgrüne Färbung.

30. Arachis- oder Erdnußöl.

Oleum Arachidis. — Huile d'arachide, de pistache de terre. — Ground-nut, Earth-nut, Pea-nut oil. — Olio di arachide.

Das Öl wird aus den Samen der Erdnuß oder Erdpistazie, Arachis hypogaea (Familie der Leguminosen), gewonnen. Erdnüsse liefern in erster Linie die Vereinigten Staaten von Nordamerika, insbesondere Virginia, Georgia, Tennessee und Nord-Karolina, ferner Afrika und Indien. Von der Welternte entfällt circa ein Siebentel auf die Vereinigten Staaten. Der Ölgehalt der enthülsten Nüsse schwankt zwischen 30 und 52 %[1] und beträgt im Durchschnitte ca. 40 %. In amerikanischen Nüssen wurde er zu 42 % und in Senegalnüssen zu 51 % gefunden. Das erste, kaltgepreßte Öl ist fast farblos und von angenehmem, an grüne Fisolen erinnernden Geschmack, es dient als Speiseöl. Eine zweite, kalte Pressung liefert vornehmlich Brennöl, die dritte, warme das zur Seifenfabrikation verwendete Nachlauföl.

Der flüssige Teil des Erdnußöles besteht aus Trioleïn und ziemlich viel Trilinoleïn. Schön[2] konnte im Gegensatze zu Gößmann und Scheven[3] und Schröder[4] keine Hypogäasäure im Erdnußöl auffinden, während Hazura[5] auch das Vorkommen von Hypogäasäure neben Ölsäure für wahrscheinlich hält.

Der feste Anteil des Öles besteht nach Kreiling[6] vornehmlich aus den Triglyceriden der Lignocerinsäure und Arachinsäure, Caldwell[7] hat darin auch Palmitinsäure gefunden. Das von Kreiling untersuchte Öl enthielt ungefähr viermal so viel Lignocerinsäure (Schmelzpunkt 81⁰ C.) als Arachinsäure (Schmelzpunkt 74·5⁰ C.). Die erstere ist in Alkohol schwerer

---

[1]) Chem. Trade Journ. 1901. 365.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21. 878. — Liebigs Annalen 244. 253.
[3]) Liebigs Annalen 94. 230.
[4]) ibid. 143. 22.
[5]) Monatshefte f. Chem. 10. 242.
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21. 880.
[7]) Liebigs Annalen 101. 97.

löslich als die letztere. Die Angabe Hehners und Mitchells,[1]) daß eine Sorte Arachisöl 7 % Stearinsäure enthielt, bedarf noch der Bestätigung.

Nördlinger fand in 13 Sorten gepreßten Speiseöls 0·85 bis 3·91, im Mittel 1·94 %, in 12 Sorten gepreßten, technischen Öls 3·58—10·61, im Mittel 6·52 %, in 16 Sorten extrahierten Öls 0·95 bis 8·85, im Mittel 4·02 % freie Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet. Thomson und Ballantyne geben in 2 Ölen den Gehalt an freier Fettsäure zu 0·62 resp. 6·20 % an, und Crossley und Le Sueur konstatierten in 4 untersuchten Proben den auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren zwischen 1·54 und 8·28 % schwankend. Das optische Drehungsvermögen fanden Crossley und Le Sueur[2]) in den 4 untersuchten Proben zwischen — 7′ und + 24′ schwankend.

De Negri und Fabris[3]) haben darauf aufmerksam gemacht, daß die Seifenlösungen bei der Bestimmung der Verseifungszahl bei Arachisöl zum Unterschiede von anderen Ölen verhältnismäßig leicht erstarren. Ein mit nicht weniger als 10 % Arachisöl versetztes Olivenöl zeigt noch, wenn man die Verseifungszahl bestimmt, sofort nach Beendigung der Titration Trübung der Flüssigkeit, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein weicher, kristallinischer Niederschlag von arachinsaurem Kali aus.

Die Gegenwart von Arachisöl in einer Ölprobe kann an seinem Gehalt an der erst bei ca. 75° C. schmelzenden Mischung von Arachinsäure und Lignocerinsäure erkannt werden.

Renard[4]) verfährt zur Abscheidung derselben in folgender Weise: Man verseift 10 g der Probe, scheidet die Fettsäuren mit Salzsäure ab, löst sie in 90 %igem Weingeist und fällt mit Bleizucker. Der Niederschlag wird zur Entfernung des Bleioleats mit Äther extrahiert und der aus palmitinsaurem, arachinsaurem und lignocerinsaurem Blei bestehende Rückstand mit Salzsäure zerlegt. Die Fettsäuren werden nun in 50 ccm Weingeist von 90 % in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten scheiden sich bei Anwesenheit von Arachisöl reichlich Kristalle von Arachinsäure und Lignocerinsäure aus, die abfiltriert und zuerst mit 90 %igem, dann mit 70 %-igem Alkohol gewaschen werden, in welchem sie nahezu unlöslich sind. Dann löst man den Filterinhalt in kochendem Alkohol, sammelt das Filtrat in einer Schale, verdampft und wägt den aus Arachin-

[1]) The Analyst 1896. 328.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 992.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 552.
[4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 97.

Arachisöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktomet anzeige in Ze Butterrefraktomet
Bei 15° C.: 0·9163 (Chateau), 0·917 (Souchère), 0·922 (Allen), 0·9193 (Valenta), 0·9171—0·9209 (Thomson u. Ballantyne), 0·9165—0·9200 (De Negri u. Fabris), 0·9170—0·9200 (Benedikt u. Wolfbauer). Bei 15·5° C. (bez. auf Wasser von 15·5° C.: 0·9195—0·9256 (Crossley u. Le Sueur). Bei 23° C.: 0·917—0·818 (Dieterich). Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8673 (Allen).	bei —3° bis —7° C.	95·86 (Bensemann) 95·63 (Crossley u. Le Sueur)	191·3 (Valenta) 196·6 (Moore) 190·1—197·0 (Dieterich) 189·3—192·1 (Thomson u. (Ballantyne) 189·4—193·1 (De Negri u. Fabris) 190—197 (Benedikt u. Wolfbauer) 194—196 (Thörner) 192—196 (Holde) 185·6—194·8 (Crossley u. Le Sueur)	103 (v. Hübl) 87·3 (Moore) 95·0 (Erban) 87·3—90·0 (Dieterich) 97·7—98·7 (Filsinger) 98—103 (Peters) 98·4—98·7 (Thomson u. Ballantyne) 92—101 (De Negri u. Fabris) 98·9 (Wallenstein u. Finck) 92—101 (Benedikt u. Wolfbauer) 87—99 (Ulzer) 88·23 (Wijs) 87—101 (Holde) 94—96 (Thörner) 92·43—100·82 (Crossley u. Le Sueur) Amerikanische Nüsse: 85·6 (?) (Sadtler)	67° C. (Maumené) 44° C. (Girard) 45·5°—51° C. (De Negri u. Fabris) 47°—60° C. (Archbutt)	Bei 25° C. 66·5 (Beckurts Seiler) 65·8—67 (Benedikt Wolfbau) 65·8—67·5 (Mansfeld Bei 40° C. 57·5 (Crossl u. Le Sue Brechungindex: 1·4642 (Crossley Le Sueur

Fettsäuren.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Acetylzahl
Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8460 (Allen). Bei 100° C.: 0·8475 (Archbutt).	27·7° C. (v. Hübl) 27·8°—29·5° C. (Allen) 31° C. (Bach) Anfang des Schmelzens: 31°—32° C. Ende des Schmelzens: 34°—35° C. (Bensemann) 35·5° C. farblos. Kronenöl 31·5° C. gelbes Kronenöl 32° C. (Dieterich) 27°—31° C. (De Negri u. Fabris) 30°—32° C. (Thörner)	23·8° C. (v. Hübl) 28·0° C. (Allen) 31° C. farblos. Kronenöl 29° C. gelbes Kronenöl 29·5° C. (Dieterich) 22°—25° C. (De Negri u. Fabris) 29°—30° C. (Thörner)	201·6 (Thörner)	281·8 (Allen) 281·7 (Benedikt-Ulzer)	95·5—96·9 (Morawski u. Demski) 96—97 (Thörner) 96·5—103·4 (De Negri u. Fabris)	3·4 (Benedikt-Ulzer)

säure und Lignocerinsäure bestehenden Rückstand. Dazu addiert man die in 60—70 ccm des 90 % igen Weingeistes gelöst gebliebene Arachinsäure. 100 ccm dieses Weingeistes lösen bei 20° C. 0·045 g, bei 15° C. 0·022 g Arachinsäure. Man prüft das Produkt endlich auf seinen Schmelzpunkt, welcher meist bei 70°—71° C. gefunden wird, weil die Säure noch nicht ganz rein ist. Da das Erdnußöl durchschnittlich $^1/_{21}$ Arachinsäure und Lignocerinsäure enthält, so ergibt sich der Gehalt der Probe an Arachisöl, wenn man das gefundene Gewicht mit 21 multipliziert.

Renard fand in mehreren Proben 4·51—4·98 %, und De Negri und Fabris 4·37—4·80 % Arachinsäure und Lignocerinsäure.

Die von Renard angegebene Korrektion für die Löslichkeit der Fettsäuren in Alkohol ist nach Tortelli und Ruggeri zu klein. Archbutt[1]) konstatierte, daß die Menge der gelösten Fett-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 1124.

säuren um so größer ist, je höher das Gesamtgewicht der erhaltenen Fettsäuren ist. Bei 17·5° C. beträgt nach seinen Angaben die Korrektion 0·039 g, wenn 0·1 g Fettsäuren erhalten wurden, und 0·081 g, wenn das Gewicht der Fettsäuren 0·9 g und mehr (?) beträgt. Zur Fällung der gesamten Arachinsäure und Lignocerinsäure aus 10 g Fett genügt 1 g Bleiacetat. Zum Umkristallisieren genügt nach Archbutt 1 Stunde. Der Schmelzpunkt der reinen Säuren liegt nach demselben Autor zwischen 71° und 72·5° C.[1]) Das erhaltene Säuregemisch besitzt das mittlere Molekulargewicht 353·6—354·6 (den reinen Säuren Arachinsäure und Lignocerinsäure entsprechen die Molekulargewichte 312·3 und 368·4). Durch Umkristallisieren aus 90 %igem Alkohol wird das Säuregemisch an Lignocerinsäure angereichert.

De Negri und Fabris[2]) führen das Renardsche Verfahren in der folgenden Weise aus:

Die aus 10 ccm Öl dargestellten Fettsäuren werden in 50 ccm 90 %igem Alkohol gelöst und in der Kälte mit Bleiacetatlösung gefällt. Nach 12stündigem Stehen wird dekantiert, der Rückstand mit Äther digeriert, und die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlages neuerdings dekantiert; schließlich wird filtriert, und der Niederschlag auf dem Filter so lange gewaschen, bis das Filtrat nach dem Abdunsten des Äthers keinen Rückstand mehr gibt. Die Bleisalze werden im Scheidetrichter durch Schütteln mit Äther und verdünnter Salzsäure (1 : 5) zerlegt, und nach dem Klarwerden des Äthers die wäßrige Schichte abgelassen. Der Äther wird alsdann abdestilliert, und der aus den Fettsäuren bestehende Rückstand in 50 ccm 90 %igem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten kristallisiert Lignocerinsäure und Arachinsäure aus.

Die nach der Vorschrift von de Negri und Fabris erhaltenen Resultate sind nach Holde[3]) bei Gemischen von Olivenöl und Arachisöl zufriedenstellend, wenn mehr als 10 % Arachisöl zugegen sind, werden jedoch unsicher bei geringen Zusätzen von Arachisöl. Im letzteren Falle werden zweckmäßig 40 g Öl genommen, wobei man eine genügende Menge von Fettsäurekristallen erhält.

Kreis[4]) fällt bei der Renardschen Probe anstatt mit wäßriger Bleiacetatlösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung.

---

[1]) S. auch Vierth, Pharm. Ztg. 1898. 924.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 553.
[3]) Chem.-Ztg. Rep. 1891. 228.
[4]) Chem.-Ztg. 1895. 451.

Souchère, Bellier[1]) u. a. haben das Renardsche Verfahren in der Weise abgeändert, daß sie die abgeschiedenen Fettsäuren direkt aus kochendem Alkohol umkristallisieren. Diese abgekürzten Verfahren geben jedoch für quantitative Bestimmungen weniger günstige Resultate.

Andere Verfahren zur Bestimmung der Arachinsäure (und Lignocerinsäure) in Arachisöl enthaltenden Ölen beruhen auf der Schwerlöslichkeit des arachinsauren (und lignocerinsauren) Kalis in Alkohol (Methode des Pariser städtischen Laboratoriums und die Verfahren von Blarez[2]) und Jean).[3])

Jean verfährt zur quantitativen Bestimmung der Arachinsäure und Lignocerinsäure wie folgt:

10 g des Öles werden verseift und die Seife in 100 ccm Alkohol gelöst, welcher bei 12° C. mit arachinsaurem Kali gesättigt wurde. Nach 12stündigem Stehen bei 15° C. wird filtriert und der Rückstand in gleicher Weise mit 100 ccm desselben Alkohols behandelt. Setzt sich nun wieder ein Niederschlag ab, so wird aus ihm die Arachinsäure (und Lignocerinsäure) durch Zusatz von Salzsäure in Freiheit gesetzt, mit Petroläther aufgenommen und nach dem Abdunsten des Petroläthers gewogen. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Säuregemisches beträgt mindestens 72° C.

Herz[4]) erkennt geringe Mengen Arachinsäure noch mit Sicherheit mit dem Mikroskope, indem er die weingeistige Lösung der Fettsäuren auf dem Objektglase verdunsten läßt. Zuerst schießen einzelne kurze Nädelchen an, die sich dann zu ziemlich verästelten Gebilden vereinigen und mit den mehr bogig gerundeten, eisblumenartigen Formen der Stearinsäure nicht verwechselt werden können. Um Irrtümer zu vermeiden, prägt man sich das Bild an Vergleichsobjekten ein.

Bei der Elaïdinprobe beginnt Arachisöl nach Jach[5]) nach 24 Stunden zu erstarren. Dieser Umstand macht sich auch in Mischungen mit Olivenöl geltend, welches Öl bei der Elaïdinprobe bereits nach 2 Stunden erstarrt ist.

Zum gleichzeitigen Nachweise von Cotton-, Sesam- und Erdnußöl in Mischungen haben Tortelli und Ruggeri[6]) das folgende Verfahren ausgearbeitet, bei welchem Cotton- und Sesamöl

---

1) Ann. Chim. anal. 1899. 4.
2) Bull. assoc. belge 1897. 67.
3) Corps gras ind. 1898. 353.
4) Rep. analyt. Chem. 1886. 604.
5) Apoth.-Ztg. 1894. 9. 876.
6) Gaz. Chim. ital. 28. II. 1.

durch die Eigenschaften der flüssigen und Arachisöl durch diejenigen der festen Fettsäuren erkannt wird.

20 g des Öles werden am Rückflußkühler mit alkoholischer Kalilauge verseift und die Seifenlösung wird mit Essigsäure neutralisiert und in eine kochende Lösung von 20 g neutralem Bleiacetat in 300 ccm Wasser eingegossen. Beim darauffolgenden Abkühlen scheiden sich die Bleiseifen an den Gefäßwänden ab. Sie werden mit Wasser gewaschen und mit 220 ccm Äther am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird in einen Scheidetrichter filtriert, der Rückstand nochmals mit 100 ccm Äther erwärmt und abermals filtriert. Die ätherische Lösung im Scheidetrichter wird durch Schütteln mit einer verdünnten Säure entbleit und filtriert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleiben die flüssigen Fettsäuren, welche sowohl den für das Cottonöl charakteristischen, reduzierenden Körper, als auch den die Baudouinsche Reaktion bedingenden Körper des Sesamöles enthalten. Die Gegenwart des Cottonöles wird darnach durch die Silberreaktion, die des Sesamöles durch die Furfurol-Salzsäurereaktion nachgewiesen. Um das Arachisöl nachzuweisen, werden die in Äther unlöslichen Bleiseifen der festen Fettsäuren im Scheidetrichter bei Gegenwart von Äther durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entbleit. Von der filtrierten, ätherischen Lösung der festen Fettsäuren wird der Äther abdestilliert und der Rückstand wird in 100 ccm 90%igen Alkohols, dem ein Tropfen verdünnter Salzsäure zugesetzt worden war, bei 60° C. gelöst. Beim Erkalten scheiden sich, wenn Arachisöl zugegen war, sehr feine, büschelförmig angeordnete, silberglänzende Nadeln mit einer reichlichen Menge dünner, perlmutterglänzender Blättchen ab. Andere Öle geben mit Ausnahme von Cottonöl, welches ein amorphes, körniges, mit den beschriebenen Kristallen nicht zu verwechselndes Pulver abscheidet, keine Abscheidung.

Arachisöl wird zuweilen mit Mohnöl, Sesamöl, Cottonöl und Rüböl verfälscht, welche Zusätze durch Bestimmung des spez. Gew. (Mohnöl), der Jodzahl (Mohnöl), der Verseifungszahl (Rüböl), des Schmelzpunktes der Fettsäuren (Cottonöl und Rüböl), durch die Furfurolprobe (Sesamöl) und die bei den einzelnen Ölen beschriebenen Spezialreaktionen erkannt werden können.

Soltsien[1]) konstatierte, daß Arachisöl insbesondere häufig mit Sesamöl versetzt wird, welches Öl bei den feinsten Sorten die Kältebeständigkeit erhöht. Jedoch auch mindere Sorten enthalten sehr oft Sesamöl. Bemerkt sei noch, daß die Zinnchlorürreaktion

---

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 202.

auf Sesamöl bei der Prüfung der Fettsäuren nicht verwendet werden kann, weil Zinnchlorür mit den Fettsäuren eine starke Bräunung gibt.

Das Arachisöl findet als Speiseöl, zur Verfälschung des Olivenöles, als Brennöl und in der Seifenfabrikation Verwendung.

31. Reisöl.[1])

Verseifungszahl: 193·2.

Jodzahl: 96·4.

Dieses aus dem Reis durch Pressen gewonnene Öl besitzt eine schmutzig grünliche Färbung und wird bei gewöhnlicher Temperatur teilweise fest.

Einige Sorten enthielten 31·6—77·2 $^0/_0$ (?) freier Fettsäuren.

32. Kalifornisches Muskatöl.[2])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9072.

Verseifungszahl: 191·3.

Jodzahl: 94·7.

Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe: 77° C.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 19° C.

Dieses Öl wird aus den Früchten von Tumion californicum gewonnen.

Die Elaïdinmasse ist braun gefärbt.

33. Teesamenöl.[3])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·917—0·927 (Schaedler), 0·920 (Itallie).

Erstarrt bei —5° C. (Schaedler), bei —12° C. (Itallie).

Hehnersche Zahl: 91·5 (Itallie).

Verseifungszahl: 195·5 (Davies), 194 (Itallie).

Jodzahl: 88 (Itallie).

Dasselbe stellt ein gelbes, dem Olivenöl ähnliches Öl vor, welches aus den Samen der Teepflanze, Camellia theifera, gepreßt wird, und in China als Brennöl und in der Seifenfabrikation verwendet wird. Es besitzt einen mehr oder weniger scharfen

---

[1]) Smetham, Journ. Soc. Chem. Ind. 1893. 848.

[2]) Blasdale, Journ. Amer. Chem. Soc. 1895. 17. 935—941.

[3]) Davies u. Holmes, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1895. 15. 5; Itallie, Journ. Soc. Chem. Ind. 1894. 79; Mann, Oil, Paint and Drug Rep. Bd. 60. No. 15.

Geschmack und kann wegen seines Saponingehaltes nicht direkt als Speiseöl Verwendung finden.

Es gibt eine dem Olivenöl ähnliche Elaïdinreaktion. Dem Teesamenöl nahestehend ist das Öl aus den Samen von Camellia oleifera.

34. Strophantusöl.[1])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9249.
Erstarrungspunkt: —6° C.
Hehnersche Zahl: 94·1.
Reichert-Meißlsche Zahl: 0·9.
Verseifungszahl: 194·6.
Jodzahl: 101·6.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 30·2° C.

Dieses Öl wird aus den Samen von Strophantus hispidus gewonnen, von welchen eine Probe 12·8 % Öl durch Pressen und weitere 9·2 % durch Extraktion mit Äther lieferte. Es ist ziemlich dickflüssig und im auffallenden Lichte bräunlichgrün und im durchgehenden Lichte gelbbraun gefärbt. Der Geruch ist eigentümlich narkotisch.

Es besteht hauptsächlich aus den Glyceriden der Ölsäure, Stearinsäure und Arachinsäure. Außerdem enthält es eine geringe Menge eines flüchtigen Öles, Phytosterin und eine geringe Menge flüchtiger Fettsäuren (darunter Ameisensäure?). Dem Sonnenlichte ausgesetzt, bleicht es sehr schnell.

In Alkohol ist es wenig, in Äther, Chloroform und Petroläther leicht löslich.

Eine von Bjalobrsheski untersuchte Probe besaß eine Säurezahl 24·3.

35. Pistazienöl.[2])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9185.
Erstarrt bei —8° bis —10° C.
Verseifungszahl: 191·0—191·6.
Jodzahl: 86·8—87·8.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 17°—20° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 13°—14° C.
Jodzahl der Fettsäuren: 88·9.
Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe 44·5°—45° C.

Dieses Öl wird aus den Samen von Pistacia vera erhalten;

---

[1]) Bjalobrsheski, Pharm. Journ. 1901. 40. 199.
[2]) De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 565.

das gepreßte Öl ist goldgelb, das extrahierte grün gefärbt. Alkohol entzieht dem letzteren einen Teil der färbenden Substanz.

Es wird bei der Konfitürenerzeugung verwendet.

36. Haselnußöl.[1])

Huile de noisette. — Hazelnutoil.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe
Bei 15° C.: 0·9243 (Schädler), 0·9170 (Massie), 0·9146 (Filsinger), 0·9170 (De Negri u. Fabris), 0·9164 (Soltsien).	Bei — 20° C. (Girard) Bei — 17° C. (Schädler)	197·1 (Filsinger) 192·8 (De Negri u. Fabris) 191·4 (Soltsien)	88 (Girard) 88·5 (Filsinger) 86·8—86·9 (De Negri u. Fabris) 83·2 (Soltsien)	38° C. (Girard) 35°—36° C. (De Negri u. Fabris)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl
17° C. (Soltsien) 25° C. (Girard) 22°—24° C. (De Negri u. Fabris)	9° C. (Soltsien)	90·1 (De Negri u. Fabris)

Dieses aus den Haselnüssen, den Früchten von Corylus avellana L., gewonnene Öl ist goldgelb, durchsichtig und hat den spezifischen Geruch der Haselnüsse.

Es besitzt eine dem Olivenöl ähnliche Zusammensetzung und liefert eine weiße, feste Elaïdinmasse. Nach Schädler enthält es eine kleine Menge Arachin. Eine von Filsinger untersuchte

[1]) Soltsien, Chem.-Ztg. Rep. 1893. 222 nach Pharm. Ztg. 1893. 38. 480; De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 558.

Probe besaß die Säurezahl 3·2. Eine Verfälschung mit Olivenöl gibt sich durch den erhöhten Erstarrungspunkt zu erkennen.

Es wird als Speiseöl und in der Parfümerie verwendet, seines hohen Preises wegen aber meist durch Süßmandelöl ersetzt. Nach Filsinger[1]) wird es auch der Chokolade zugesetzt.

37. Haferöl.[2])

Dasselbe ist nach Moljawko-Wisotzki dem Rüböl sehr ähnlich; zwei Dritteile der Fettsäuren des Öles sind Erucasäure, neben welcher auch flüchtige Fettsäuren und Oxyfettsäuren aufgefunden wurden.

38. Telfairiaöl.[3])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9180.

Erstarrungspunkt: 7° C.

Verseifungszahl: 174·8.

Jodzahl: 86·2.

Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer bei 25° C.: 63—64; bei 50° C.: 61—62.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 44° C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 41° C.

Die Kerne des in Ostafrika einheimischen Thalerkürbisses, Telfairia pedata Hook, enthalten 60 % eines Öles, von welchem etwa 43 % durch Pressen leicht gewonnen werden können.

Das anfangs dunkel gefärbte Öl bleicht sehr rasch und ist dann hellgelb und angenehm riechend; es steht den Cruciferenölen ziemlich nahe.

Das Öl soll nach Thoms hauptsächlich aus den Triglyceriden der Stearin-, Palmitin- und Telfairiasäure bestehen. Eine von Thoms untersuchte Probe besaß eine Säurezahl 0·34.

39. Olivenöl.

Baumöl, Provenceröl, Aixer Öl. — Oleum Olivarum. — Huile d'olive de Provence. — Olive, Sweet, Salad, Virgin oil. — Olio d'oliva.

Das Olivenöl wird aus dem Fleische der Frucht des Ölbaumes (Olea europaea) gewonnen. Die Olivenkultur wird im südlichen Europa, besonders in Italien, in sehr großem Maßstabe

---

[1]) Chem.-Ztg. 1892. 792.

[2]) Chem.-Ztg. 1894. 804 u. 1895. 650.

[3]) H. Thoms, Notizbl. d. Kgl. bot. Gartens u. Mus. in Berlin 1898. No. 15; Arch. f. Pharm. 1900. 238. 48.

Olivenöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungs-punkt	Hehnersche Zahl	Reichertsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperatur-erhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometer-anzeige in Zeiß' Butter-refraktometer	Brechungsindex
Bei 12° C.: 0·9192 (Saussure), Bei 15° C.: 0·9177 (Saussure), bestes, 0·9178 (Gallipoli), 0·9196 (Clarke), 0·914—0·917 (Allen), Jungfernöl 0·9163, ordinäres 0·9160 (Pariser Labor.), 0·916—918 (De Negri u. Fabris), Jungfernöl 0·915—0·9175 (Benedikt u. Wolfbauer), gewöhnliches 0·9161—0·9181 (Ulzer), 0·915—0·917 (Guozdenovič). Bei 15·5° C.: 0·914—0·917 (Allen), (bez. auf Wasser von 15·5° C.): 0·9203 (?) (Crossley u. Le Sueur), Bei 18° C.: gelbgrünes 0·9144 (Stilurell), blasses 0·9163 (Stilurell), dunkles 0·9199 (Stilurell). Bei 20° C.: 0·9127 (Long). Bei 23° C.: 0·912—0·914 (Dieterich). Bei 25° C.: 0·9109, bei 50° C.: 0·8932, bei 94° C.: 0·8625—0·8632 (Saussure). Bei 100° C.: 0·8640 (Thörner).	Beginnt bei + 2° C. sich zu trüben, setzt bei — 6° C. 28 % Stearin ab (Chateau)	95·43 (West-Knights) 95·14 (Crossley u. Le Sueur)	0·3 (Medicus) u. Scheerer) 0·3 (Crossley u. Le Sueur)	191·8 (Köttstorfer) 191·7 (Valenta) 191—196 (Allen) 185·2 (?) (Moore) Provenceröl 188·7—203·0 Baumöl 196—206 (?) (Dieterich) 185 (?)—196 (De Negri u. Fabris) 190·5—195 (Oliveri) 188—196 (Benedikt u. Wolfbauer) 191—193 (Thörner) 189·5—196 (Ulzer) 187·1—195·8 (Guozdenovič) 190·9 (Crossley u. Le Sueur)	82·8 (v. Hübl) 83·0 (Moore) 81·6—84·5 (Dieterich) 79—88, zumeist 82 (De Negri u. Fabris) 79—83·2 (Oliveri) 79—90, zumeist jedoch 82—85 (Benedikt u. Wolfbauer) 79—90, zumeist 83 (Ulzer) 82—83 (Thörner) Dalmatinisches 80·7—91·5 (Guozdenovič) Indisches 93·67 (?) (Crossley u. Le Sueur)	42° C. (Maumené) 41°—45° C. (Archbutt) 41°—43° C. (Allen) 40° C. (Baynes) 32°—37° C. (De Negri u. Fabris)	Bei 25° C.: 62—62·5 (Benedikt u. Wolfbauer) 62—62·8 (Mansfeld) Bei 40° C.: 56·4 (Crossley u. Le Sueur) Im Oleo-refraktometer 0 bis + 2 (Jean)	Bei 15° C.: 1·4698 (Strohmer) Bei 20° C.: 1·4670–1·4705 (Holde) Bei 40° C.: 1·4635 (Crossley u. Le Sueur) Bei 60° C.: 1·4548 (Thörner) Dalmatinisches 1·4703 (Guozdenovič)

Fettsäuren.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Acetylzahl	Jodzahl	Brechungsindex
Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8430 (Allen) Bei 100° C. (Wasser von 100° C. = 1): 0·8749 (Archbutt)	23·98°—26° C. (Allen) 22° C. (Pariser Labor.) Anfang des Schmelzens: 23° bis 24° C. Ende: 26° bis 27° C. (Bensemann) 26° C. (v. Hübl) 26·5°—28·5° C. (Bach) 26°—28·5° C. (Dieterich) 24°—27° C. (De Negri u. Fabris) 26°—28° C. (Thörner)	21·2° C. (v. Hübl) 21° C. (Allen) Nicht unter 22° C. (Bach) 23·5°—24·6° C. (Dieterich) 17°—22° C. (De Negri u. Fabris) 21°—22° C. (Thörner)	193 (Thörner) 197·1 (Benedikt-Ulzer)	279·4 (Allen) 286 (Williams) 284·1 (Benedikt-Ulzer)	4·7 (Benedikt-Ulzer)	86·1 (Morawski u. Demski) 90·2 (Williams) 87—88 (Thörner)	Bei 60° C.: 1·4410 (Thörner)

betrieben. Aber auch in Amerika, z. B. in Kalifornien, ist die Olivenzucht eine sehr bedeutende, und in Ostindien haben Veredlungsversuche der wilden Olive sehr gute Resultate gegeben. Es kommen sehr verschiedene Sorten Olivenöl in den Handel, deren Güte von sehr vielen Umständen abhängig ist, so von der Varietät der Oliven, dem Grade der Reife, der Art des Einsammelns, der Stärke des Pressens u. s. w. Die feinsten Sorten, nämlich Jungfernöl, Provencer- und Aixer-Öl, werden als Speiseöle benutzt, die weniger feinen dienen zur Beleuchtung und Seifenfabrikation. Verschiedene aus den Preßrückständen gewonnene Produkte werden Nachmühlenöle, Höllenöle, Sottochiari etc. genannt.

Tournantöl ist ein aus vergorenen Oliven dargestelltes Produkt, welches viel freie Säure enthält und dadurch die Fähigkeit bekommen hat, beim Schütteln mit Sodalösung eine sehr vollständige Emulsion zu geben, die sich auch bei längerem Stehen nicht trennt.

Die Farbe des reinen Olivenöls schwankt zwischen farblos und goldgelb, zuweilen ist es von Chlorophyll grün gefärbt. Nach Tolomei[1]) ist im Fleisch der Oliven ein „Olease" genanntes Enzym enthalten, welches bei Gegenwart von Sauerstoff die sogenannte Gärung der Oliven hervorruft. Die Olease geht auch in das Olivenöl über und bewirkt, daß das Öl unter Abscheidung gefärbter Massen sich fast völlig entfärbt.

Die Wirkung der Olease wird durch Belichtung sehr gefördert. Wird durch Schütteln mit Wasser dem Öle die Olease entzogen, so behält dieses auch im Lichte seine Farbe bei.

Der Geschmack des reinen Olivenöles ist mild und angenehm, nur einzelne Sorten, wie beispielsweise die Öle von Puglia, besitzen auch in frischem Zustande einen bitteren, kratzenden Geschmack, der aber nach einigem Stehen verschwindet. Diese Öle sollen nach Canzoneri[2]) neben Kamphenen, welche den Geruch bedingen, ein flüchtiges zum großen Teile aus Eugenol bestehendes Öl, ferner Brenzkatechin, Gallussäure, Tannin und einen Körper enthalten, welcher mit Ammoniak eine rote und mit Eisenchlorid eine violette Färbung gibt.

Olivenöl enthält ca. 28 $^0/_0$ fester Glyceride, unter denen das der Palmitinsäure vorherrscht. Die Gegenwart des Stearinsäuretriglycerides wird von Hehner und Mitchell[3]) in Abrede gestellt. Außerdem enthält das Olivenöl kleine Mengen von Arachin und nach Holde und Stange[4]) etwa $1^1/_2$ $^0/_0$ eines festen, gemischten Glycerides mit der Verseifungszahl 196·1 und der Jodzahl 30, welches vielleicht als Oleodimargarin anzusprechen ist. Die flüssige Fettsäure dieses gemischten Glycerides wurde als Ölsäure erkannt, und für die feste Fettsäure wurde die Formel $C_{17}H_{34}O_2$ festgestellt.

Die etwa 72 $^0/_0$ betragenden Triglyceride flüssiger Fettsäuren wurden lange Zeit für reines Trioleïn gehalten. Hazura und Grüßner haben jedoch nicht unbeträchtliche Mengen Linolsäure (ca. 6 $^0/_0$) im Olivenöl aufgefunden. Nur dadurch erklärt sich auch die hohe Jodzahl des Olivenöls. Da Trioleïn 86·2 $^0/_0$ Jod addiert, müßte die Jodzahl des Öles bei einem Oleïngehalt von 72 $^0/_0$ 62·0 sein, sie ist aber statt dessen im Mittel 82·8.

Der unverseifbare Anteil des Olivenöles, welcher von Thomson und Ballantyne in zwölf Proben zwischen 1·04 und 1·42 $^0/_0$

---

[1]) Atti Acc. d. Lincei, 1896. I. Sem. 122.

[2]) Gaz. chim. ital. 1897. 27. II. 1.

[3]) The Analyst 1896. 328.

[4]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1901. 2402; Mitt. d. kgl. techn. Versuchsanstalt in Charlottenburg 1901. 115.

gefunden wurde, besteht nicht, wie lange Zeit angenommen wurde, zum größten Teile aus Cholesterin, sondern wie Bömer und auch Soltsien[1]) gezeigt haben, aus Phytosterin.

Salkowski fand in einem Olivenöl 1·17, Rechenberg 1·66 % und Crossley und Le Sueur 1·27 % freier Fettsäuren auf Ölsäure berechnet. Nach Allen enthalten die Olivenöle 2·2 bis 25·1, im Mittel 8·05 % freier Fettsäuren, während Nördlinger drei Sorten mit 3·87—27·16, im Mittel mit 12·97 % zur Untersuchung bekam. Thomson und Ballantyne konstatirten in 11 Proben 3·86—11·28 % freier Fettsäuren, und Ulzer fand in 18 Proben weniger als 5 %, in 51 Proben 5—10 %, in 30 Proben 10—15 %, in 5 Proben 15—20 %, in 2 Proben 20 bis 25 % und in einer Probe 36 % auf Ölsäure berechneter, freier Fettsäuren. Nach Allen sind Olivenöle mit mehr als 5 % freier Fettsäuren als Maschinenschmieröle unbrauchbar. Der Ölverband der österreichischen Baumwollspinner verlangt jedoch, daß die Säurezahl der zu Schmierzwecken zu benützenden Öle nicht über 16 liege, was einem Maximalgehalt von ca. 8·1 % freier Fettsäure auf Ölsäure berechnet entsprechen würde.

Bei der Elaïdinprobe liefert Olivenöl eine weiße, feste, manches mal einen ganz schwachen, grünlichen Stich zeigende Elaïdinmasse.

Olivenöl wird am häufigsten mit Sesamöl, Rüböl, Mohnöl, Cottonöl und Arachisöl verfälscht. Nach Herz kommt ein aus Olivenöl und Arachisöl gemischtes Tafelöl unter dem Namen Nut-sweet-oil in den Handel.

Die im X. Abschnitte beschriebenen, physikalischen und chemischen Methoden werden in folgender Weise zur Erkennung von Verfälschungen des Olivenöles benützt.

1. Das spez. Gew. des reinen Olivenöles ist bei 15° C. 0·914 bis 0·917, steigt aber bei heißgepreßten Baumölen, die mehr Palmitin enthalten, bis 0·920, ja selbst bis 0·925. Ranzige Öle haben nach Allen ein geringeres spezifisches Gewicht, je 5 % freier Fettsäuren erniedrigen dasselbe um ca. 0·0007. Ist das spezifische Gewicht einer Sorte hellen Olivenöles größer als 0·917, so ist eine Verfälschung mit Sesamöl, Cottonöl oder Mohnöl wahrscheinlich, dagegen werden Zusätze von Arachisöl oder Rüböl durch die Dichtenbestimmung nicht angezeigt, weil die Unterschiede zu gering sind.

Zur Dichtenbestimmung des Olivenöles sind eigene Aräometer (Oleometer) konstruiert worden, so von Lefèbre, Gobley,

[1]) Zeitschr. f. öff. Chem. 1901. 184.

Fischer, Langlet und anderen, die entweder die spezifischen Gewichte oder nach verschiedenen Prinzipien berechnete Grade angeben. Bei einigen befinden sich Marken an jenen Stellen der Skala, bis zu welchen das Aräometer in den wichtigsten Ölen einsinkt (siehe auch S. 111).

Souchère[1]) glaubt mit Hilfe des Lefèbreschen Oleometers nicht nur Olivenöl von anderen Ölen unterscheiden zu können, sondern auch den Gehalt des Olivenöles an einem fremden Öle, wenn dessen Natur bekannt ist, quantitativ bestimmen zu können. Dies ist für Rüböl (Kolzaöl) und Erdnußöl gewiß unrichtig und auch für andere Öle sehr zweifelhaft. Trotzdem sei die von Souchère entworfene Tabelle hier angeführt.

Name des Öles	Spez. Gew. des reinen Öles	$^{10}/_{100}$	$^{20}/_{100}$	$^{30}/_{100}$	$^{40}/_{100}$	$^{50}/_{100}$
Olivenöl . . .	0·9153	—	—	—	—	—
Kolzaöl . . .	0·9142	0·91519	0·91508	0·91497	0·91486	0·91475
Sesamöl . . .	0·9225	0·91602	0·91674	0·91741	0·91818	0·91890
Cottonöl . . .	0·9230	0·91607	0·91684	0·91761	0·91838	0·91915
Erdnußöl . .	0·9170	0·91547	0·91564	0·91581	0·91598	0·91615

Auf je 100 Teile Olivenöl sind 10, 20, 30, 40 und 50 Teile eines anderen Öles zugesetzt, und das spez. Gew. bei 15 ° C. ermittelt.

Im Pariser städtischen Laboratorium wird nach einer Mitteilung von Muntz das von Langlet konstruierte „Aréomètre thermique" zur Untersuchung von Olivenöl angewendet. Dasselbe ist so konstruiert, daß die Angaben der Spindel und des im Innern des Instrumentes befindlichen Thermometers in reinem Olivenöl bei jeder Temperatur gleich sind. Die beiden Angaben differieren jedoch voneinander, wenn das Öl verfälscht ist. Dadurch können schon kleine Zusätze von Sesamöl, Cottonöl, Mohnöl oder Hanföl erkannt werden, wogegen auch bedeutende Verfälschungen mit Erdnußöl und Rüböl übersehen werden können. Bei reinem Olivenöl beträgt der Fehler des Instrumentes, d. i. die Differenz zwischen Thermometer und Spindelangabe, nach Muntz im Maximum 1 Grad, liegt aber meist unter 0·5 Graden.

2. Erstarrungspunkt und Härte des erstarrten Olivenöles. Wie aus der Tabelle S. 496 ff. hervorgeht, erstarrt Olivenöl bei einer höheren Temperatur als die meisten anderen Öle.

---

[1]) Moniteur scient. 11. 791.

Der Härtegrad des erstarrten Olivenöles kann nach Serra Carpi[1]) zur Erkennung seiner Reinheit dienen, indem alle fremden Öle, sowie verfälschte Olivenöle eine weit geringere Härte besitzen. Die Prüfung wird in folgender Weise vorgenommen: Die Probe wird durch 3 Stunden auf — 20° C. gehalten, dann stellt man mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung ein zylindrisches, unten konisches Eisenstäbchen von 1 cm Länge und 2 mm Durchmesser darauf und beschwert es, bis es vollständig einsinkt. Dazu war bei reinstem Olivenöl eine Belastung mit 1700 g, bei weniger guten Sorten eine solche von nicht ganz 1000 g, bei Baumwollsamenöl nur eine von 25 g notwendig. Auch der Apparat von Legler (S. 91) ließe sich hier verwenden. Nach Goldberg[2]) werden jedoch bei der Untersuchung von Mischungen von Olivenöl mit Cottonöl durch Bestimmung des Erstarrungspunktes des Öles keine guten Resultate erhalten.

3. Der Schmelzpunkt und der Erstarrungspunkt der Fettsäuren wird nach den S. 496 ff. gegebenen Daten Anhaltspunkte zur Entdeckung von Cotton- und Arachisöl in Olivenöl bieten, doch dürfte es sich empfehlen, die gefundenen Werte nicht mit den in den Tabellen enthaltenen zu vergleichen, sondern selbst noch Kontrolversuche mit reinen Ölen durchzuführen. Für Mischungen von Olivenöl mit anderen Ölen gab Bach folgende Schmelz- und Erstarrungspunkte der freien Fettsäuren an:

Fettsäuren aus:	Schmelzpunkt:	Erstarrungspunkt:
Reinem Olivenöl	26·5°—28·5° C.	Über 22 ° C.
Olivenöl mit 20 % Sonnenblumenöl .	24 ° C.	„ 18 „
„ „ 20 % Cottonöl	31·5 „	„ 28 „
„ „ 33⅓ % Rüböl	23·5 „	„ 16·5 „

Dieterich findet dagegen, daß Zusätze von selbst 25 % nur mit geringer Sicherheit zu erkennen sind und die Bestimmung demnach wenig Wert hat, da hochprozentige Zusätze auf andere Weise leicht zu erkennen sind. Dieterich macht folgende Angaben über die Schmelz- und Erstarrungspunkte von Fettsäuregemischen:

Fettsäuren aus:	Schmelzpunkt:	Erstarrungspunkt:
Olivenöl (Durchschnitt aus 19 Proben)	26°—28·5° C.	23·5°—24·6° C.
75 % Olivenöl 25 % Erdnußöl	29 ° C.	26 ° C.
75 „ „ 25 „ Cottonöl	30 „	27·3 „
75 „ „ 25 „ Sonnenblumenöl .	25 „	20·5 „
75 „ „ 25 „ Sesamöl	28 „	25 „
75 „ „ 25 „ Leinöl	24·5 „	19·5 „
75 „ „ 25 „ Rüböl	23·0 „	19 „

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 566.
[2]) Chem.-Ztg. 21. 304.

Bemerkt sei noch, daß de Negri und Fabris[1]) bei der Untersuchung von 213 Proben von Olivenöl den Schmelzpunkt der Fettsäuren bei gepreßten Ölen zwischen den Grenzen 24° und 27° C., und bei extrahierten Ölen zwischen den Grenzen 25° und 29° C. liegend fanden. Die letzteren enthalten sohin mehr Triglyceride fester Fettsäuren.

4. Das elektrische Leitungsvermögen des Olivenöles ist weit geringer als das aller anderen Pflanzenöle, nach Rousseau 675mal kleiner als das des sonst schlechtest leitenden Öles, so daß die Prüfung des elektrischen Leitungsvermögens einen sehr sicheren Schluß auf die Reinheit der Probe ziehen läßt. Palmieri hat zu diesem Zwecke ein leicht zu handhabendes „Diagometer" konstruiert.

5. Olivenöl hat unter den Pflanzenölen den kleinsten Brechungsexponenten (vergl. Tabelle auf S. 501), weshalb Leone und Longi[2]) vorschlagen, das Öl durch Bestimmung desselben auf seine Reinheit, namentlich auf Beimengungen von Baumwollsamenöl und Sesamöl zu prüfen.

Eine Anzahl von 106 Olivenölproben, welche von Oliveri[3]) mit Amagat und Jeans Oleorefraktometer untersucht wurden, ergaben zwischen 0 und 2 schwankende Ablenkungen. Die Ablenkungen der in erster Linie in Betracht kommenden, zu Fälschungszwecken benützten Öle zeigt die folgende Tabelle:

Baumwollsamenöl . . .	18
Sesamöl	15·5
Kolzaöl	26·5
Erdnußöl	7·5
Mohnöl	28·5

Nach derselben wird die Gegenwart von Erdnußöl sich nur dann konstatieren lassen, wenn der Zusatz 25 % überschreitet.

Mansfeld hat eine Anzahl von Ölen bei 25° C. mit dem Zeißschen Refraktometer geprüft, und die folgenden Resultate gefunden:

	Refraktometeranzeige
Olivenöl	62·0—62·8
Arachisöl	65·8—67·5
Sesamöl	67·0—68·2
Rüböl	68·0

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 548.

[2]) Gazz. chim. 16. 393.

[3]) Le Staz. speriment. agric. ital. 1893. 24. 387; durch Chem.-Ztg. Rep. 1893. 180.

Cottonöl	67·6—69·4
Mohnöl	72—77
Ricinusöl	41—44

Weitere Angaben über die refraktometrische Untersuchung einer Reihe von Ölen s. S. 502.

Dalmatinerolivenöle verhalten sich, wie Guozdenovič bei Untersuchung von 60 reinen Proben fand, etwas abweichend, indem für diese bei 50° C. in Zeiß' Butterrefraktometer Refraktometeranzeigen zwischen 61·7 und 64·1 erhalten wurden.

6. Die Löslichkeitsverhältnisse des Olivenöles. Olivenöl kann von Ricinusöl und Olivenkernöl durch deren leichte Löslichkeit in Alkohol und Eisessig, von Rüböl, Rapsöl, Hederichöl durch deren Verhalten gegen Eisessig (S. 511) unterschieden werden. Wie man das Verhalten der freien Fettsäuren gegen Alkohol-Essigsäure zu seiner Prüfung benützen kann, ist schon S. 510 erwähnt worden. Nachzutragen wäre hier nur noch, daß mit mindestens 25 % Cottonöl oder Sesamöl versetzte Olivenöle bei dieser Prüfungsmethode körnige Niederschläge geben, geringere Zusätze aber nicht kenntlich sind. Für Rüböl liegt die Grenze der Kenntlichkeit bei 50 %. (S. auch die Prüfung auf Arachisöl.)

7. Über die Anwendung der quantitativen, chemischen Reaktionen zur Untersuchung des Olivenöles braucht hier nur wenig hinzugefügt zu werden. Die Jodzahl gibt ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung reinen Olivenöles, indem fast alle zur Verfälschung gebrauchten Öle höhere Jodzahlen zeigen. v. Hübl fand die Jodzahlen von 20 Proben Olivenöl sehr übereinstimmend, nämlich zwischen 81·6—84·5 liegend, und de Negri und Fabris[1]) fanden die Jodzahlen von 203 untersuchten Olivenölen im Maximum mit 88.

Vom Reifegrad und dem Orte des Wachstums der Pflanze wird die Jodzahl nur in geringem Maße beeinflußt, dagegen erheblich von der Varietät der Olive und der Herstellungsweise des Öles; bei gepreßten Ölen ist die Jodzahl entsprechend dem niedrigeren Schmelzpunkt der Fettsäuren, welchen solche Öle zeigen, eine höhere, als bei den mit Lösungsmitteln extrahierten Ölen. Die aus dem Fruchtfleisch gepreßten Öle haben nur eine wenig niedrigere Jodzahl, wie die samt den Kernen gepreßten Öle.

Was die Varietät der Olive anbelangt, so gibt es diesbezüglich Sorten, deren Öle stets Jodzahlen 85—88 besitzen. In Dal-

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 548.

matinerölen wurde von Guozdenovič[1]) das Maximum der Jodzahl zu 91·5 gefunden. Insbesondere eine in Dalmatien vielfach kultivierte Varietät (Sitnice) zeigte Jodzahlen welche an der oberen Grenze liegen. Amerikanische Öle[2]) und unter diesen insbesondere kalifornische Öle zeichnen sich im allgemeinen auch durch hohe Jodzahlen aus.

Von diesen Ausnahmsfällen abgesehen, werden jedoch die Jodzahlen der Olivenöle 85 nicht übersteigen, und werden sich demnach zumeist Zusätze von trocknenden Ölen bis zu 5 %, und solche von Cotton-, Sesam-, Arachis- und Rüböl bis zu 15 % schon erkennen lassen.

Bemerkt sei hier noch, daß Lavendelöl, Rosmarinöl und Terpentinöl, welche häufig zu Denaturierungszwecken den Olivenölen in kleiner Menge zugesetzt werden, die Jodzahlen der Öle erhöhen. (Bach).

Entsäuerte Öle, Sulfur- und Lavatöle zeigen im allgemeinen niedere Jodzahlen. (Bach.) Wird Olivenöl durch Abkühlen in die festen und flüssigen Glyceride getrennt, so zeigen diese beiden Anteile nicht sehr große Unterschiede in der Jodzahl. (Goldberg.)[3]) Todeschini und Calderario[4]) fanden für den schwer schmelzbaren Anteil einiger Olivenöle die Jodzahl zwischen 79·1 und 79·71 und für den leichter schmelzbaren zwischen 82·3 und 83·6 schwankend.

Die Verseifungszahl wird, wenn sie erniedrigt ist, und Zusätze von unverseifbaren Substanzen nicht zugegen sind, mit Sicherheit nur auf die Gegenwart von Cruciferenölen insbesondere Rüböl schließen lassen.

Über die Temperaturerhöhung beim Vermischen von Olivenöl und die zu seiner Verfälschung benutzten Öle mit konzentrierter Schwefelsäure nach Maumené siehe S. 548.

Die Elaïdinprobe hat Legler[5]) so modifiziert, daß sie zur Untersuchung von Olivenölproben dienen kann. Die Elaïdinmasse aus reinem Olivenöl ist sehr fest und äußerst licht, die der anderen nicht trocknenden Öle schmierig und orange bis bräunlich gefärbt, so daß sich bei der Messung des Härtegrades reiner oder verfälschter Öle sehr bedeutende Differenzen ergeben. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, verwendet Legler seinen Ap-

---

[1]) Protokoll der III. Versammlung österr. Nahrungsmittelchemiker und Mikroskopiker in Wien am 4. April 1897.
[2]) Bach, Zeitschr. f. öff. Chem. 1897. 169.
[3]) Chem.-Ztg. 1897. 263.
[4]) L'Orosi 21. 1898. 331.
[5]) Chem.-Ztg. 8. 1657.

parat (s. S. 91). Bemerkt sei hier noch, daß nach Gintl 14 Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetztes Olivenöl mit salpetriger Säure keine feste Elaïdinmasse mehr liefern soll.

Massie und Wolfbauer führen die Elaïdinreaktion in folgender Weise aus:

Von dem zu prüfenden Olivenöle werden 10 g in eine mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Eprouvette gebracht, welche ca. 15 cm Höhe und 3 cm Weite hat, 5·3 ccm Salpetersäure von der Dichte 1·410 zugesetzt, zwei Minuten lang geschüttelt, und dann stehen gelassen, bis sich Öl und Säure voneinander getrennt haben; alsdann wird 1 g Quecksilber zugesetzt, dieses auflösen gelassen, durch 4 Minuten hindurch geschüttelt, und die eingetretene Färbung nach einer Stunde beobachtet. Reines Olivenöl gibt eine eigelbe Färbung, während bei Zusätzen von minderwertigen Ölen die Färbung ins Braune übergeht.

8. Phytosterinreaktion. Nach Salkowski[1]) wird man Samenöle (Cottonöl etc.) vielleicht an ihrem Phytosteringehalt (vergl. S. 530) in Olivenöl erkennen können, da das letztere nur Spuren von Phytosterin enthält, so daß 50 g Olivenöl noch keine zur Schmelzpunktbestimmung hinreichende Menge liefern, Hehner empfiehlt die Probe namentlich zum Nachweis von Cottonöl und führt sie mit 50 g Öl aus.

9. Farbenreaktionen des reinen Olivenöles: Auf die Unsicherheit der meisten Farbenreaktionen ist schon wiederholt hingewiesen worden, sie sollen auch bei der Untersuchung des Olivenöles nur zur Bestätigung des auf anderem Wege gefundenen Resultates benützt werden. Auf mit Rosmarinöl denaturiertes Olivenöl sind die Farbenreaktionen nach Gintl nicht anwendbar.

In vielen Fällen werden die Baudouinsche Reaktion (s. auch S. 644) auf Sesamöl und die Halphensche Reaktion nebst der Salpetersäurereaktion (s. auch S. 633) auf Cottonöl gute Dienste leisten. Eine von Brullé[2]) angegebene Reaktion auf Samenöle sei hier nur erwähnt, sie wurde nämlich später von ihrem Entdecker wieder aufgegeben. Desgleichen sind die Reaktionen nach Heydenreich,[3]) Hauchecorne[4]) und Becchi (s. Cottonöl) nach

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 26. 565.

[2]) Compt. rend. 106. 1017.

[3]) Zur Ausführung dieser Reaktion läßt man 5—6 Tropfen Öl auf reine konz. Schwefelsäure (66° B.) in einer flachen Porzellanschale fallen, und beobachtet die in den ersten 3 Minuten entstehende Färbung an der Berührungsstelle zwischen Öl und Säure.

[4]) Zur Ausführung dieser Reaktion werden 6 g Öl mit 2 g reiner Salpetersäure (aus 3 T. Salpetersäure von 40° B. und 1 T. dest. Wasser bestehend) stark geschüttelt, und die Färbungen im Vergleiche mit den bei reinen Ölen auf-

de Negri und Fabris[1]) für die Prüfung von Olivenölen auf ihre Reinheit nicht besonders verläßlich.

10. Prüfung auf Kupfer: Im Handel kommen unter dem Namen Malagaöl zuweilen mit Grünspan gefärbte Öle vor, in welchen Cailletet[2]) den Kupfergehalt in der Weise findet, daß er 0·1 g Pyrogallussäure in 5 ccm Äther löst und mit 10 ccm Öl schüttelt. Die Mischung färbt sich braun und scheidet pyrogallussaures Kupfer aus. Kupferfreie Öle zeigen weder Bräunung noch Trübung. Sicherer läßt sich das Kupfer nach S. 158 nachweisen und quantitativ bestimmen.

Im folgenden sind die Prüfungsmethoden auf jedes einzelne der am häufigsten zur Verfälschung des Olivenöles benutzten Öle zusammengestellt.

Rüböl. Ein Zusatz von Rüböl wird erkannt an der Jodzahl, dem Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren, der Löslichkeit der Fettsäuren und an der herabgedrückten Verseifungszahl.

Der Schwefelgehalt der Probe kann namentlich bei Schmierölen zur Erkennung eines Rübölzustandes dienen, doch ist schon darauf hingewiesen worden, daß gut raffinierte Rüböle keinen Schwefel enthalten. Andererseits kommt ein aus den Preßrückständen der Olivenölfabrikation durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff gewonnenes Öl, Sulfuröl, Pulpaöl in den Handel, welches ebenfalls die Schwefelreaktion gibt. Diese Öle charakterisieren sich übrigens durch eine dunkle Farbe und einen unangenehmen Geruch und lösen sich in Alkohol ziemlich leicht auf, ihre Jodzahl liegt etwas tiefer als die des gewöhnlichen Olivenöles (bei 79 bis 80), während die des Rüböles bedeutend höher liegt.

Schneider[3]) weist noch 2 % Rüböl im Olivenöl nach, indem er 1 Vol. Öl in 2 Vol. Äther löst, mit 20—30 Tropfen einer gesättigten, weingeistigen Silbernitratlösung versetzt, stark schüttelt oder umrührt und im Dunkeln stehen läßt. Ist der Rübölzusatz groß, so wird die untere Schicht bräunlich, endlich fast schwarz, bei wenig Rüböl erst nach 12 Stunden deutlich braun. Am entschiedensten tritt die Reaktion nach dem Verdunsten des Äthers hervor.

Es hat sich jedoch herausgestellt, daß diese Reaktion, welche übrigens nicht allen Cruciferenölen eigen ist (Senföl gibt sie z. B.

---

tretenden Färbungen nach 2 Minuten und 20 Minuten andauerndem Erhitzen im Wasserbade beobachtet. Die Salpetersäure muß frei von salpetriger Säure sein.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 550.

[2]) ibid. 18. 628.

[3]) Dinglers Polyt. Journ. 161. 465.

nicht), unsicher ist, indem Cottonöl ganz ähnliche Erscheinungen hervorruft. (S. Cottonöl.)

Sesamöl. Charakteristisch sind das spez. Gew., die Löslichkeitsverhältnisse der Fettsäuren, die Jodzahl und die Probe nach Baudouin. Bemerkt sei hier jedoch, daß manche Sorten von Olivenöl bei der Baudouinschen Reaktion schwache Färbungen geben. Dies wurde von Milliau, für Öle aus Algier und Tunis von Domergue, für manche italienische Olivenöle von Villavecchia und Fabris, für Duraolivenöl von Silva[1]) und für Olivenöl von Puglia von Canzoneri[2]) konstatiert. Aus diesem Grunde wird es sich empfehlen, in zweifelhaften Fällen die Reaktion mit den Fettsäuren auszuführen. (S. Sesamöl.)

Cottonöl. Man beachte zu diesem Nachweise das spez. Gew., den Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt der Fettsäuren, die Jodzahl, die Halphensche Reaktion und die Salpetersäurereaktion (s. Cottonöl), das Verhalten bei der Probe nach Livache etc. (s. S. 522) und eventuell den größeren Gehalt an Phytosterin (Hehner). Eine näherungsweise Berechnung des Cottonölgehaltes in einer Mischung von diesem Öle mit Olivenöl gestattet die Jodzahl, wenn das Olivenöl nicht eine abnormal hohe Jodzahl besaß. F. Nicola[3]) nimmt die durchschnittliche Jodzahl für Olivenöl zu 81·93, diejenige für Wintercottonöl zu 108·7 und die für Sommercottonöl zu 106·3 an und findet die Cottonölmenge x der Mischung in $^0/_0$ nach der Gleichung

$$x = \frac{100\,(J - n)}{m - n},$$

wobei m die Jodzahl des Cottonöles, n die Jodzahl des Olivenöles und J die gefundene Jodzahl der Mischung bedeutet.

Arachisöl. Mit Arachisöl verfälschtes Olivenöl besitzt in der Regel eine höhere Jodzahl. Jach[4]) benützt auch die Elaïdinprobe als ein Erkennungsmittel, indem Olivenöl bei derselben bereits nach 2 Stunden erstarrt, während Arachisöl erst nach 24 Stunden zu erstarren beginnt. Am sichersten ist jedoch der Nachweis der Arachinsäure (und Lignocerinsäure), von welcher Säure Olivenöl nur eine verschwindend kleine Menge enthält.

Holde[5]) verwendet für diese Probe bei nur 5—10 $^0/_0$ Zusatz 40 g Öl, da sonst das abgeschiedene Säuregemenge von Arachin-

[1]) Bull. Soc. Chim. 1898. 88.
[2]) Gaz. chim. ital. 1897. 27. II. 1.
[3]) Giorn. di Farmacia, di Chimica etc. 1901. 97.
[4]) Apoth.-Ztg. 1894. 9. 876.
[5]) Mitt. d. kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1891. 9. 105; durch Chem.-Ztg. Rep. 1891. 228.

säure und Lignocerinsäure zur Schmelzpunktbestimmung nicht ausreicht. Außerdem sind die aus den Bleisalzen abgeschiedenen Fettsäuren, falls ihr Schmelzpunkt nicht schon über 70° C. liegen sollte, so lange aus 90%igem Alkohol umzukristallisieren, bis keine Erhöhung des Schmelzpunktes mehr stattfindet. Weitere Proben, insbesondere das Verfahren von Tortelli und Ruggeri zum gleichzeitigen Nachweise von Sesamöl, Cottonöl und Arachisöl in Olivenöl siehe unter Arachisöl.

Ricinusöl läßt sich durch Bestimmung des spez. Gew. und vor allem an der erhöhten Acetylzahl der Fettsäuren erkennen. Außerdem steigt bei Zusatz von Ricinusöl die Löslichkeit des Öles in Alkohol.

V. D. Vetere[1]) verfährt zum Nachweise von Ricinusöl in Olivenöl wie folgt:

In einem in $^1/_{10}$ ccm geteilten Reagensglase werden 5 ccm konzentrierter Salzsäure (1·186) und 10 ccm des zu untersuchenden Öles kräftig geschüttelt. Nur bei Mischungen von Olivenöl oder Samenölen mit Ricinusöl bildet die Flüssigkeit nach längerem Stehen 3 Schichten, von denen die untere aus Salzsäure, die obere aus Olivenöl oder dem Samenöle und die mittlere aus dem zugefügten Ricinusöle, welches etwas Salzsäure aufgenommen hat, besteht. Die Grösse der mittleren Schichte gibt annähernd die Menge des zugesetzten Ricinusöles an.

Auch Amagat und Jeans Oleorefraktometer und die Bestimmung der Temperatur, bei welcher eine Mischung des Öles mit Eisessig nach der Methode von Valenta (siehe S. 509) sich zu trüben beginnt, geben, wie die folgende Tabelle zeigt, gute Anhaltspunkte zur Erkennung von Ricinusöl.

Menge		Volumen der mittleren Schichte in Kubikcentimetern	Grade der Ablenkung im Refraktometer	Temperatur der Trübung nach Valenta in ° C.
des Olivenöles in Prozenten	des Ricinusöles in Prozenten			
100	0	—	1	95
90	10	0·5	5	85
85	15	1·2	7	80
80	20	1·8	8·5	35
70	30	2·9	12·5	26
60	40	3·9	16	bei gewöhnl. Temp. löslich

Curcasöl wird nach Hiepe[2]) in Portugal zur Verfälschung des Olivenöls benutzt. 10% dieses Zusatzes lassen sich noch an der intensiv rotbraunen Färbung erkennen, welche das Öl

[1]) Selmi 1894. 4. 48; durch Chem.-Ztg. Rep. 1894. 18. 104.
[2]) Repert. d. analyt. Chem. 5. 326.

nach einiger Zeit annimmt, wenn man es mit Salpetersäure und metallischem Kupfer behandelt. Ein Zusatz dieses Öles erhöht die Verseifungszahl und die Jodzahl.

Specköl verändert die Viskosität, erhöht den Schmelzpunkt der Fettsäuren und verursacht Speckgeruch beim Erwärmen.

Trocknende Öle werden sich durch die Jodzahl und die Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe erkennen lassen.

Mineralöl wird durch Ermittelung des unverseifbaren Anteiles bestimmt. Nach Angaben von Orlow,[1]) der von 101 untersuchten Olivenölproben 72 Proben mit Mineralöl verfälscht fand, scheint diese Verfälschung in Rußland häufig vorzukommen.

Tournantöl.

Tournantöl wird auf seinen Gehalt an freien Fettsäuren (im Mittel 25 %, auf Ölsäure berechnet) geprüft. Verfälschungen geben sich durch die erhöhte Jodzahl zu erkennen (vgl. Beisp. in Kap. XIII).

40. Olivenkernöl.

Spezifisches Gewicht	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl der Fettsäuren	Brechungsexponent
Bei 15° C.: 0·9202 (Valenta), 0·9184—0·9191 (Klein).	1·6—2·35 (Klein)	188·5 (Valenta) 182·3—183·8 (Klein)	81·8 (v. Hübl) 87—87·8 (Klein)	22·5 (Benedikt)	Bei 25° C.: 1·4682—1·4688 (Klein)

Das aus Olivenkernen gepreßte oder mit Schwefelkohlenstoff extrahierte Öl (Panello) unterscheidet sich vom Olivenöl durch seine dunkel-grünlichbraune Farbe und leichte Löslichkeit in Alkohol und in Eisessig. Doch ist es nicht wie Ricinusöl in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Eine Probe gab z. B. bei einem Zusatz bis zu 3·5 Teilen eine klare Mischung, mit 4 Volumteilen Alkohol eine schwache, mit 5 Volumteilen eine starke Trübung, welche bei weiterem Alkoholzusatz wieder verschwand. Die Ursache der Löslichkeit ist wahrscheinlich zum Teil in dem meist großen Gehalt an freien Fettsäuren zu suchen. Eine von Benedikt untersuchte Probe besaß einen auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren von 45·3 %. Klein[2]) gibt den Gehalt an freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäure zu 1—1·78 %

[1]) Jahresbericht der Moskauer städt. Sanitätsstation 1900; nach Chem.-Ztg. Rep. 1900. 86.

[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 847.

an. Bemerkt sei noch, daß an freier Fettsäure reiche Proben von Olivenkernöl öfters bei gewöhnlicher Temperatur erstarren. Das Olivenkernöl gibt eine sehr feste Elaïdinmasse und ist in seiner Zusammensetzung dem Olivenöle, dem es sich auch in der Jodzahl nähert, nahestehend.

Die aus den Olivenkernen zu erhaltende Ölmenge dürfte gegenüber der aus dem Fruchtfleische zu gewinnenden Ölmenge etwa 2·5 % betragen.

Die Annahme, daß ein Gehalt des Olivenöles an Olivenkernöl dieses weniger haltbar macht, ist nach Klein eine irrige.

41. Hollunderbeerenöl.[1])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9072.
Erstarrungspunkt: —8° C.
Hehnersche Zahl: 91·75.
Reichert-Meißlsche Zahl: 1·54.
Verseifungszahl: 209·3. — Jodzahl: 81·44.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 38° C.

Dieses aus den roten Hollunderbeeren von Sambucus Racemosa arborescens mit Äther extrahierbare Öl ist gelb gefärbt, wird jedoch beim Stehen oder Erwärmen dunkler. Die Fettsäuren einer von Byers und Hopkins untersuchten Probe bestanden aus:

22 % Palmitinsäure,
73·6 % Ölsäure und Linolensäure und
3 % Caprin-, Capron- und Caprylsäure.

Die erwähnte Probe enthielt 6·65 % freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäuren und 0·66 % unverseifbarer Bestandteile. Dem unverseifbaren Anteile, welcher in hellgelben, hexagonalen Tafeln kristallisiert, verdankt das Öl seinen eigenartigen Geruch.

42. Kaffeebohnenöl.[2])

Es wird aus den Kaffeebohnen gewonnen, und besitzt eine grünlichbraune Färbung und einen schwachen, an Kaffeebohnen erinnernden Geruch.

Es enthält eine geringe Menge unverseifbarer Bestandteile und ähnelt in seinen Eigenschaften dem Olivenöl;[3]) es besteht aus den Glyceriden der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure.[4])

[1]) Byers u. Hopkins, Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 771.
[2]) De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 569; Spaeth, Chem.-Ztg. Rep. 1895. 292.
[3]) Spaeth, Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 469.
[4]) Hilger, Chem. Centralbl. 1894. 65. 1. 200.

Kaffeebohnenöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige
Bei 15° C.: 0·9510-0·9525 (De Negri u. Fabris)	3°—6° C. (De Negri u. Fabris)	1·65—1·7 (Spaeth)	165·1—173·37 (De Negri u. Fabris) 176·2—177·3 (Spaeth)	79—87·34 (De Negri u. Fabris) 85·3—89·8 (Spaeth)	53°—55° C. (De Negri u. Fabris)	In Zeiß' Butterrefraktometer bei 25° C.: 76·5—79·25 (Spaeth) Brechungsindex bei 25° C.: 1·4777—1·4778 (Spaeth)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
37°—41° C.	34°—36° C.	172—178	88·82—90·35 (De Negri u. Fabris)

Eine von Hilger untersuchte Probe enthielt 7 % freie Fettsäuren auf Ölsäure berechnet, und Spaeth fand in einigen Proben den Gehalt an freien Fettsäuren zwischen 2·25 und 2·29 % schwankend.

43. Ungnadiaöl.[1])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9120.
Erstarrt bei —12° C.
Hehnersche Zahl 94·12.
Verseifungszahl: 191—192.
Jodzahl: 81·5—82.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 19° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 10°.
Jodzahl der Fettsäuren: 86—87.
Es entstammt den Samen von Ungnadia speciosa in Texas.

44. Behenöl.

Oleum Balaninum. — Huile de Ben. — Ben oil.

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9120 (Chateau).

Erstarrt bei 0° C. vollständig, scheidet schon bei + 7° C. Kristalle aus.

Die aus der Bromzahl berechnete Jodzahl ist 80·8—84·1 (Mills).

[1]) Schädler, Pharm. Ztg. 1889. 340.

Aus den Samen der Behennuß oder ägyptischen Eichel, Moringa oleïfera Lam. (Familie der Leguminosen). Das durch sorgfältige Pressung gewonnene Öl ist schwach gelblich, geruchlos und von schwach süßem Geschmacke. Es enthält neben Oleïn, Palmitin und Stearin auch das Glycerid einer hochschmelzenden Säure, nach Völker der Behensäure, für welche der Schmelzpunkt 76° C. angegeben erscheint.

Das Öl wird sehr schwer ranzig und ist dieser Eigenschaft halber als Uhrenöl sehr geschätzt. Außerdem findet es in der Parfumindustrie, insbesondere bei der Erzeugung des natürlichen Rosenöles zur Extraktion desselben, Verwendung.

45. Paradiesnußöl.[1])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·8950.

Erstarrt bei: 4° C.

Verseifungszahl: 173·6.

Jodzahl: 71·6.

Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer bei 15° C.: 61·3—61·5.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 37·6° C.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 28·5° C.

Jodzahl der Fettsäuren: 72·33.

Acetylzahl der Fettsäuren: 44·1.

Dieses Öl ist in einer Menge von ca. 50 % in den Paradiesnüssen, den Samen des in Brasilien und Guyana einheimischen, in die Klasse der Myrtaceen gehörigen Paradiesnußbaumes, Lecythis zabucajo Aubl., enthalten.

De Negri fand den auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren in einer Probe zu 3·19 %.

46. Kapuzinerkressenöl.[2])

Jodzahl: 73—74·5.

Dieses Öl ist in den Samen der Kapuzinerkresse, Tropäolum majus, enthalten. Nach Gadamer soll es hauptsächlich aus Trierucin bestehen. Eine von dem Genannten untersuchte Probe enthielt 1 % Phytosterin.

47. Mutterkornöl.[3])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9254.

Hehners Zahl: 96·31.

---

[1]) De Negri, Chem.-Ztg. 1898. 961.

[2]) Gadamer, Arch. Pharm. 237. 471.

[3]) Mjoën, Arch. Pharm. 234. 278—283.

Reichert-Meißlsche Zahl: 0·20.
Verseifungszahl: 178·4.
Jodzahl: 71·08.
Acetylzahl: 62·9.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 39·5°—42° C.
Jodzahl der Fettsäuren: 75·09.
Acetylzahl der Fettsäuren: 75·1.
Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren: 306·8.

Dieses aus dem Mutterkorn, Secale cornutum, erhaltene Öl zeichnet sich durch einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Oxyfettsäuren aus. Eine von Mjoën untersuchte Probe besaß eine Säurezahl von 4·95.

48. Ricinusöl.

Oleum Ricini, Ol. Palmae, Ol. cervinum. — Huile de ricin, de castor. — Palma christi oil, Castor oil.

Das Öl wird aus den Samen des gemeinen Wunderbaumes, Ricinus communis (Familie der Euphorbiaceen), gewonnen. Der Ölgehalt der Samen beträgt ca. 50 %. Das Öl besitzt einen milden, nachträglich kratzenden Geschmack, ist sehr dickflüssig und verdickt sich beim Stehen an der Luft noch mehr, bis es zuletzt in eine zähe Masse übergeht. Es trocknet auch in dünnen Schichten nicht vollständig ein. Nach Peter, Deering und Redwood ist es stark rechtsdrehend (S. 506).

Ricinusöl setzt in sehr kühlen Räumen nach Krafft[1]) 3 bis 4 % aus Tristearin und Triricinoleïn bestehendes Stearin ab. Es enthält keine Palmitinsäure, dagegen vielleicht etwas Sebacinsäure. Reines Triricinoleïn ist nach Krafft fest, der flüssige Zustand soll sich durch Überschmelzung erklären. Hazura und Grüßner haben dagegen nachgewiesen, daß die rohe Ricinusölsäure aus zwei isomeren Säuren, der Ricinolsäure und Ricinisolsäure besteht (S. 33), wahrscheinlich ist die feste Säure Kraffts mit einer dieser beiden identisch. Nach Juillard[2]) soll sich im Ricinusöl auch Oxystearinsäure vom Schmelzpunkt 141° bis 143° C. finden. Scheurer-Kestner[3]) hat konstatiert, daß beim Verseifen von Ricinusöl mit Wasser bei 150° C. ein Gemisch von nahezu gleichen Teilen Ricinusölsäuren und Diricinusölsäuren entsteht. Bei Anwendung von höheren Temperaturen erhält man Tetra- und Pentaricinusölsäuren. Je höher die Säuren sind, desto geringer sind die sauren Eigenschaften. Auch Meyer[4]) hat auf

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21. 2730.
[2]) Bull. Soc. Chim. 1895. 3. sér. 13. 238.
[3]) Scheurer-Kestner, Compt. rend. 213. (1891.) 201.
[4]) Arch. f. Pharm. 1897. 184.

Ricinusöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Reichert-sche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige
Bei 12° C.: 0·9699. Bei 15° C.: 0·9611 (Saussure), 0·9613—0·9736 (Valenta), 0·9655 (Shukoff). Bei 15·5° C.: 0·960 bis 0·966 (Allen), 0·9653—0·9679 (Thomson u. Ballantyne). Bei 18° C.: 0·9667 (Stilurell), 0·9602 (Itallie). Bei 20° C.: 0·963 bis 0·965 (Itallie). Bei 23° C.: 0·964 (Dieterich). Bei 25° C.: 0·9575 (Saussure). Bei 94° C.: 0·9081 (Saussure). Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·9096 (Allen).	— 17° bis — 18° C. Amerikan. Öl bei — 10° bis — 12° C.	1·4 (Allen)	181—181·5 (Valenta) 176—178 (Allen) 181 (Dieterich) 180—183 (Itallie) 183 (Holde) 178·6—180·2 (Thomson u. Ballantyne) 186 (Henriques) 179—183 (Ulzer) 178 (Shukoff)	84·4 (v. Hübl) 83·4 (Wilson) 84—84·5 (Dieterich) 82·6—83·9 (Thomson u. Ballantyne) 82—83 (Holde) 82—84 (Ulzer) 84 (Shukoff)	47° C. (Maumené) 46° C. (Archbutt) 46—47° C. (De Negri u. Fabris)	Im Oleorefraktometer +43 bis +46 (Jean) Brechungsindex bei 15° C.: 1·4795 bis 1·4803 (Strohmer) Bei 60° C.: 1·4636 (Thörner)

Fettsäuren.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Mittl. Molekulargewicht	Jodzahl	Acetylzahl	Brechungsindex
Bei 15·5° C.: 0·9509 Bei 98° bis 99° C.: 0·8960 (Allen)	13° C. (v. Hübl)	3° C. (v. Hübl)	290—295 (Alder Wright) 306·6 (Allen) 292 (Williams) 300 (Benedikt u. Ulzer)	86·6—88·3 (Morawski u. Demsky) 93·9 (Williams) 87—88 (Thörner)	153·4—156 (Benedikt u. Ulzer) Acetylsäurezahl: 142·8 (Benedikt u. Ulzer) Acetylverseifungszahl: 296·2 (Benedikt u. Ulzer)	Bei 60° C.: 1·4546 (Thörner)

die leichte Polymerisation der Ricinusölsäuren hingewiesen und bei alten Säuren eine Abnahme der Säurezahl und der Jodzahl konstatiert.

Der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen wurde von Thomson und Ballantyne in einigen Proben zwischen 0·3 und 0·37 % gefunden.

Nördlinger fand in 9 Sorten gepreßten Öles 0·68—14·61, im Mittel 9·28 %, in 5 Sorten extrahierten Öles 1·18—5·25, im

Mittel 2·78 % freier Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet, und der Verfasser fand in 18 Proben Ricinusschmierölen den auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren zwischen 3·5 und 6·04 % schwankend.

Bei der Elaïdinreaktion gibt Ricinusöl eine ziemlich weiße feste Elaïdinmasse. Ein von Meyer hergestelltes, chemisch reines Ricinolsäuretriglycerid gab jedoch keine feste Elaïdinprobe.

Ricinusöl esterifiziert sich beim Erhitzen mit Säuren verhältnismäßig leicht. Lidoff[1]) erhielt durch Erhitzen von Ricinusöl mit entwässerter Oxalsäure ein Öl von der Verseifungszahl 258·9, welches 7·45 % Oxalsäure enthielt. Ein Essigsäureester war dünnflüssig und besaß die Verseifungszahl 257·2, ein Ameisensäureester die Verseifungszahl 288 und ein Stearinsäureester, welcher eine gelbe, wachsähnliche Masse darstellte, besaß die Verseifungszahl 293·6. Das Kondensationsprodukt mit Phtalsäure stellte ein dickes Öl dar, das mit Milchsäure ein Öl von dem Aussehen des Ricinusöles. Beim Erhitzen von Ricinusöl mit Zinkchlorid erhielt Lidoff ein sehr dickes Öl, in welchem sich die Hydroxylgruppen zum Teil unter Wasseraustritt gegenseitig gebunden hatten.

Von den physikalischen Eigenschaften des Ricinusöles sind namentlich das hohe spezifische Gewicht, die große Viskosität, das Verhalten gegen Lösungsmittel und das Rotationsvermögen zu seiner Prüfung geeignet.

Von allen Pflanzenölen besitzt das Ricinusöl das höchste spezifische Gewicht und die größte Viskosität.

Es ist ferner daran kenntlich, daß es mit absolutem Alkohol und mit Eisessig in jedem Verhältnisse mischbar ist; ferner löst es sich bei 15° C. in 2 Teilen 90%igen und in 4 Teilen 84%igen Alkohols. Nach v. Itallie[2]) lösen sich 10 ccm Öl bei 20° C. in 24—29·4 ccm 90%igem Weingeist. Dagegen ist es in Paraffinöl, Petroleum und in Petroleumäther nahezu unlöslich. Bei 16° C. bewirken 0·5 % des Öles in diesen Lösungsmitteln schon Trübungen. Dabei nimmt es sein eigenes Volumen Petroleumäther, respektive sein anderthalbfaches Volumen Paraffinöl oder Petroleum auf, der Überschuß des Lösungsmittels schwimmt obenauf (Draper).

Hager erklärt ein Ricinusöl, welches sich im Petroleumäther nicht, in 5 Volumen 90%igen Weingeists jedoch klar löst, für rein.

Morpurgo[3]) prüft das Verhalten gegen Vaselineöl. Das zu prüfende Öl wird bei 10°—15° C. mit dem dreifachen Volumen

[1]) A. Lidoff, Rev. üb. d. Fett-Ind. 1900. 127.
[2]) Chem.-Ztg. 1890. 14. 367.
[3]) Chem.-Ztg. Rep. 1894. 227.

Vaselineöl geschüttelt. Fremde, fette Öle lösen sich im Vaselineöl, Ricinusöl nicht.

Zur zolltechnischen Prüfung schüttelt Finkener[1]) 10 ccm Öl mit 50 ccm Weingeist von 0·829 spez. Gew. bei 17·5° C. in einem graduierten Zylinder. Eine starke Trübung beim Schütteln, welche auch beim Erwärmen auf 20° C. nicht verschwindet, zeigt noch 10% fremder Zusätze (Sesamöl, Leinöl, Rüböl, Cottonöl) an.

Klie[2]) verwendet 1 Vol. Öl und 5 Vol. Weingeist von 0·837 spez. Gew., welches genau einzuhalten ist, ebenso wie die Versuchstemperatur von 22°—26° C.

Ricinusöl unterscheidet sich von allen anderen Ölen mit Ausnahme des Traubenkernöls durch die hohe Acetylzahl seiner Fettsäuren, so daß man mit Hilfe derselben sowohl seine Reinheit erkennen, als auch die Quantität der Zusätze ermitteln kann.

Charakteristisch ist ferner seine niedrige Verseifungszahl, welche dem Rüböl nahesteht, und die sehr konstante Jodzahl.

Die aus Rüböl, Leinöl, namentlich aber aus Baumwollsamenöl dargestellten oxydierten Öle stehen dem Ricinusöl in Bezug auf Dichte und Viskosität nahe, unterscheiden sich aber durch die kleinere Acetylzahl, die größere Verseifungszahl und die geringere Löslichkeit in Alkohol. Sie sind mit Mineralölen mischbar (siehe Schmieröle).

Ein Zusatz von Harzöl kann mit der Löslichkeitsprobe übersehen werden, doch entdeckt man einen solchen leicht mit Hilfe der quantitativen Reaktionen und beim Schütteln mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von 1·31 spez. Gew., wobei harzölhaltiges Ricinusöl fast schwarz wird (Gilbert).

Nach dem Gesagten ist auch die Entdeckung von Ricinusöl in anderen Ölen mittels der quantitativen Reaktionen und der Prüfung auf die Löslichkeitsverhältnisse eine leichte Aufgabe.

Von Vorproben seien übrigens noch die folgenden erwähnt.

Man versetzt einige Tropfen des Öles mit 5—6 Tropfen Salpetersäure und neutralisiert nach Beendigung der Reaktion mit kohlensaurem Natron. Sobald der Geruch nach salpetriger Säure verschwunden ist, tritt, wenn Ricinusöl vorhanden war, der Geruch nach Önanthsäure hervor, den man sich durch einen Parallelversuch mit reinem Ricinusöl ins Gedächtnis ruft (Draper).[3])

Nach Girard breitet sich ein Tropfen Ricinusöl auf Wasser langsam bis an die Gefäßwand aus und macht die Oberfläche silberglänzend und schön irisierend. 20—25 % Ricinusöl in

[1]) Mitt. d. kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1886. 141.
[2]) Pharm. Rundschau 1888. 6. 159.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 116.

anderen Ölen sind auf diese Weise noch kenntlich. Nur Krotonöl gibt eine ähnliche, noch intensivere Erscheinung.

Das Ricinusöl findet zur Herstellung von Türkischrotöl, in der Seifenfabrikation und in der Medizin Verwendung.

Um dem Öle bei der letztgenannten Verwendung den kratzenden Geschmack zu nehmen, kann dasselbe nach einem Patente der chemischen Fabrik Helfenberg[1]) unter Abkühlung und Druck mit Kohlensäure gesättigt werden. Bei diesem Verfahren sollen sich nach K. Dieterich, ferner nach Tischer und Beddies leicht zersetzbare Kohlensäureester bilden. Die derart behandelten Öle sollen auch eine größere Haltbarkeit und eine höhere Resorbierbarkeit besitzen.

49. Traubenkernöl.[2])

Huile de raisins. — Grapeseed oil.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe
Bei 15° C.: 0·9202 (?) (Schädler), 0·9561 (Horn), 0·935 (De Negri u. Fabris).	— 15° bis — 17° C. (Schädler) — 10° bis — 13° C. (De Negri u. Fabris)	92·13 (Horn)	0·46 (Horn)	178·4 (Horn) 178·5—179 (De Negri u. Fabris)	94 (Horn) 95·8—96·2 (De Negri u. Fabris)	52°—54° C. (De Negri u. Fabris)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl
23°—25° C. (De Negri u. Fabris)	18°—20° C. (De Negri u. Fabris)	187·4 (Horn)	98·65 (Horn) 98·9—99·05 (De Negri u. Fabris)	144·5 (Horn)

Das aus den Traubenkernen durch Pressen oder Extrahieren gewonnene Öl ist grün. Die oben stehenden Zahlen beziehen sich auf extrahiertes Öl. Das Öl löst sich bei 70° C. leicht in Eisessig (spez. Gew. 1·0562). Die Lösung trübt sich bei 66·5° C. In Alkohol ist das Öl nur teilweise löslich.

Horn fand den auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren in einer Probe zu 8·1%.

[1]) D. R.-P. No. 109446 vom 26. Juli 1899.

[2]) Horn, Mitt. d. Technolog. Gewerbe-Museums 1891. 185; De Negri und Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 566.

Besonders charakteristisch ist die hohe Acetylzahl, welche die Gegenwart von großen Mengen von Oxyfettsäuren erweist. Nach Fitz[1]) soll auch Erukasäure im Traubenkernöl enthalten sein. Das Traubenkernöl wird als Brenn- und Speiseöl verwendet. Horn schlägt es als Ersatz des Ricinusöles bei der Türkischrotölbereitung vor.

50. Krotonöl.

Oleum Crotonis, Tiglii. — Huile de croton, de tilly. — Croton oil.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Bei 15° C.: 0·942 (Schädler), altes Öl: 0·9550 (Schädler).	— 16° C. (Schädler)	88·9—89·1 (Lewkowitsch)	13·3—13·6 (Lewkowitsch)	210·3—215 (Lewkowitsch)	101·7—104·7 (Lewkowitsch)

Fettsäuren.

Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Mittl. Molekulargewicht	Acetylzahl
18·6°—19° C. (Lewkowitsch)	201 (Benedikt)	278·6 (Benedikt)	8·5 (Benedikt u. Ulzer)

Das Öl wird aus den Samen von Croton Tiglium L. (Familie der Euphorbiaceen) gewonnen. Es ist bernsteingelb, orangegelb bis braun, sehr dickflüssig, von unangenehmem Geruch, brennt auf der Zunge und ist ein drastisches Purgiermittel. Nach Kobert[2]) gibt es Sorten von Krotonöl, die in Alkohol in jedem Verhältnis löslich sind. Die Löslichkeit verschiedener Sorten ist jedoch so ungleich, daß ein bestimmtes Verhältnis nicht festgestellt werden kann. Es ist löslich in Petroleumäther, wodurch es sich vom Ricinusöl unterscheidet. Nach Peter dreht es die Polarisationsebene stark nach rechts.

Seine Zusammensetzung ist von der anderer Öle so stark abweichend, daß es leicht sein wird, es mit Hilfe der quantitativen, chemischen Reaktionen von allen anderen Ölen zu unterscheiden.

Krotonöl[3]) enthält teils im freien Zustande, theils in Form

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1871. 444.
[2]) Chem.-Ztg. 1887. 416.
[3]) Schmidt u. Berendes, Liebigs Annalen 191. 94. — Geutter u. Fröhlich, Jahrb. d. Chemie 1870. 672.

von Triglyceriden: Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Valeriansäure, (Isobutylameisensäure), Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Ölsäure, Tiglinsäure und als wirksamen Bestandtheil die noch wenig untersuchte, ungesättigte, nicht flüchtige Krotonölsäure, welche sich von der Ölsäure durch die Alkohollöslichkeit ihres Barytsalzes unterscheidet (Buchheim, Hirschheydt).

Dunstan und Boole[1]) haben aus dem Krotonöl einen harzartigen Körper von der Formel $C_{13}H_{18}O_4$, das Krotonharz, isoliert, welches anstatt der oben zitierten, hypothetischen Krotonölsäure die purgierende Wirkung des Öles bedingen soll. Dasselbe stellt eine spröde, hellgelbe Masse dar, welche in Wasser, Petroläther und Benzol fast unlöslich, in Alkohol, Äther und Chloroform hingegen leicht löslich ist und weder saure noch basische Eigenschaften besitzt.

Das Krotonöl gibt kein Elaïdin. Konzentrierte Schwefelsäure gibt mit Krotonöl eine anfänglich klare Mischung, welche dunkler als das ursprüngliche Öl ist. Dadurch können fremde Beisätze erkannt werden, indem dieselben das Öl beim Vermischen mit Schwefelsäure sofort bedeutend dunkler, trübe und undurchsichtig machen (Schädler).

Ein Zusatz von Ricinusöl soll nach Maupy[2]) dadurch erkannt werden, dass man eine Probe von etwa 10 g in einer Silberschale mit Ätzkali erhitzt. Ricinusöl liefert hierbei Sebacinsäure und Caprylalkohol. Beim Durchrühren der Masse läßt sich der letztere am Geruche erkennen.

51. Curcasöl.

Oleum infernale. — Huile de pignon d'Inde. — Curcas oil, Purging nut oil. — Olio di curcas.

Das aus den Samen von Jatropha Curcas Linn., einer Euphorbiacee, gewonnene Öl ist anfangs fast ungefärbt, wird jedoch an der Luft gelblich und besitzt schwachen, unangenehmen, eigentümlichen Geruch und purgierende Wirkung; es ist ziemlich schwer verseifbar. Von Ricinusöl unterscheidet es sich durch die geringere Dichte, die geringere Löslichkeit in Alkohol und die höhere Jodzahl (Horn)[3]). Es ist ferner löslich in Petroleumäther. Nach de Negri und Fabris erfordert es 100 Teile 96%igen Alkohol zur Lösung. Klein[4]) fand im Curcasöl die Glyceride der Palmitinsäure, Stearin-

---

[1]) Pharm. Journ. 1895. 55. 5.
[2]) Journ. Pharm. Chim. 1894. 29. 362.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1888. 164.
[4]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1898. 1012.

Curcasöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Reichertsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl	Brechungsexponent
Bei 15° C.: 0·915—0·9192 (Horn), 0 911 (Girard), 0·920 (De Negri u. Fabris), 0·9199—0·924 (Klein). Bei 15·5° C.: 0·9204 (Lewkowitsch).	0° C. Bei + 9° C. setzen sich weiße Flocken ab (Horn) — 8° C. (Girard) — 8° C. (Lewkowitsch)	87·9 (Horn) 95·5 (Lewkowitsch)	0·65 (Horn) 0·11 (Lewkowitsch)	230 (?) (Horn) 210·2 (De Negri u. Fabris) 193·2 (Lewkowitsch) 197—203·6 (Klein)	127 (Horn) 100·9 (De Negri u. Fabris) 98·33 (Lewkowitsch) 107·9—110·4 (Klein)	9·02 (Lewkowitsch)	Bei 25° C.: 1·4681-1·4689 (Klein)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl
24°—26° C. (De Negri u. Fabris)	27·5° C. (Lewkowitsch)	105·05 (De Negri u. Fabris)
29·5°—30·5° C. (Klein)	25·7°—26·5° C. (Klein)	

säure, Ölsäure und Linolsäure; außerdem ist die Möglichkeit vorhanden, daß in dem Öle eine kleine Menge Myristinsäure vorhanden ist. Glyceride der Ricinolsäuren konnten von ihm nicht aufgefunden werden. Nach Bouis soll auch das Glycerid der Isocetinsäure im Curcasöle vorhanden sein.

Außerdem enthält es eine kleine Menge flüchtiger Fettsäuren.

Der auf Ölsäure berechnete Gehalt an freien Fettsäuren wurde von Klein in 5 untersuchten Proben zwischen 0·57 und 4·96 % schwankend gefunden. Die Viskosität (nach Engler) wurde bei einer Probe bei 20° C. zu 9·45 gefunden.

Der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen ergab sich bei einer Probe zu 0·58 %.

Curcasöl, von welchem Portugal jährlich ca. 20000 t produziert, wird als Schmieröl, in der Kerzen- und Seifenfabrikation und zu Beleuchtungszwecken verwendet.

Die von anderer Seite gemachte Angabe, daß es auch zur Verfälschung von Olivenöl dienen soll, wird von Klein in Abrede gestellt.

III. Tieröle.

Die Tieröle lassen sich in folgender Weise einteilen:

A. Eigentliche Tieröle.
   a) Klauenöle.
   b) Eieröle.

B. Trane. Das sind von Seetieren stammende Öle, welche ihrer Hauptmasse nach aus Glyceriden bestehen: Robbentrane, Delphintrane, Walfischtrane, Lebertrane, Fischtrane.

Die eigentlichen Tieröle besitzen im allgemeinen niedrige Jodzahlen und zeigen dementsprechend auch ein Verhalten, welches bei den Pflanzenölen sich mehr demjenigen der nicht trocknenden Öle nähert, während die Trane meist durch ihren großen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren und dementsprechend durch hohe Jodzahlen gekennzeichnet sind.

A. Eigentliche Tieröle.

a) Klauenöle.

Die Klauenöle werden aus Rinder-, Schaf- oder Pferdefüßen gewonnen, darnach unterscheidet man: Ochsenklauenöl, Hammelklauenöl und Pferdefußöl.

1. Ochsenklauenöl, Rinderfußöl.[1])

Oleum pedum tauri. — Huile de pieds de bœuf. — Neats foot oil.

Das Ochsenklauenöl ist ein hellgelbes, geruchloses Öl von angenehmem Geschmack, welches sehr schwer ranzig wird.

Der Gehalt an freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäure wurde von Coste u. Parry in einer Probe zu 3·5% gefunden.

Das Ochsenklauenöl kommt vielfach gemischt mit den Klauenölen von Schafen, Pferden und Schweinen im Handel vor. Angaben zur sicheren Unterscheidung dieser Öle fehlen noch.

Von verfälschungsweise zugesetzten Ölen seien erwähnt Trane, Mohnöl, Cottonöl, Rüböl und Mineralöl.

Trane können durch den Geruch, die Jodzahl, die Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe und das Verhalten gegen Chlor erkannt werden, welches Klauenöle bleicht, Trane jedoch schwärzt.

---

[1]) Coste u. Parry, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 4.

Ochsenklauenöl.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungs-punkt	Hehnersche Zahl	Verseifungs-zahl	Jodzahl	Temperatur-erhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometer-anzeige
Bei 15° C.: 0·914—0·916 (Allen). Bei 15·5° C.: 0·9163—0·9174 (Coste u. Parry). Bei 18° C.: 0·9142 (Stilurell). Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8619 (Allen).	0° bis 1·5° C. (Schädler)	95·8—95·5 (Coste u. Parry)	189—197 (Coste u. Parry) 194—199 (Holde u. Stange)	70—70·7 (Wilson) 65·2—72·4 (Coste u. Parry) 66—77·6 (Holde u. Stange)	47°—48·5° C. (Jean) 51°—58° C. (Coste u. Parry) 43° C. (Archbutt)	Im Oleo-refraktometer — 3 bis — 4 (Jean)

Fettsäuren.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
Bei 15·5° C.: 0·8742—0·8800 (Coste u. Parry)	28·5°—30° C. (Coste u. Parry)	26·1° C. (Coste u. Parry)	191·7—201·1 (Coste u. Parry)	68·4—75·8 (Coste u. Parry)

Pflanzenöle werden durch Untersuchung des unverseifbaren Anteiles erkannt, welcher bei Pflanzenölen aus Phytosterin, bei Klauenölen aus Cholesterin besteht. Zum Umkristallisieren des unverseifbaren Anteiles sind nach Holde und Stange[1]) bei einem Zusatz von Tranen 2—3, bei Zusätzen von Pflanzenölen oft 12 Kristallisationen nötig, um einen konstanten Schmelzpunkt zu erzielen.

2. Hammelklauenöl.

Oleum ovis pedum. — Huile de pieds de mouton. — Sheeps foot oil.

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9175 (Schädler).

Erstarrungspunkt: 0°—1·5° C. (Schädler).

Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe: 49·5° C. (Jean).

Refraktometeranzeige im Oleorefraktometer: 0 (Jean).

Dieses aus Hammelklauen gewonnene Öl ist dem vorher beschriebenen Öle in höchstem Grade ähnlich.

---

[1]) Holde und Stange, Mitt. a. d. kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1900. 255.

3. Pferdefußöl.

Oleum pedum equorum. — Huile de pieds de cheval. — Horses' foot oil.

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·913 (Schädler), 0·927 (Amthor und Zink).

Jodzahl: 90·3 (Amthor und Zink).

Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe: 38° C. (Jean).

Dieses Öl ist den beiden vorstehend beschriebenen Ölen sehr ähnlich und wird vielfach mit denselben vermischt.

b) Eieröle.

In diese Gruppe sind das Öl des Eigelbs vom Hühnerei (kurzweg Eieröl genannt), das Schildkröteneieröl und das Krokodileieröl zu zählen. Die beiden letztgenannten Öle sind jedoch noch sehr wenig studiert.

1. Eieröl.

Huile d'œufs. — Egg oil.

Spezifisches Gewicht	Hehnersche Zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktometer-anzeige
Bei 15° C.: 0·9144 (Kitt). Bei 100° C. (Wasser von 15° C. = 1): 0·881 (Spaeth).	95·16 (Kitt)	0·4 (Kitt) 0·66 (Spaeth)	190·2 (Kitt) 184·4—186·7 (Spaeth) 191·2 (Ulzer)	72·1 (Kitt) 68·5 (Spaeth) 73·2 (Ulzer)	In Zeiß' Butterrefraktometer bei 25° C.: 68·5 (Spaeth) Brechungsexponent bei 25° C.: 1·4713 (Spaeth

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Acetylzahl
36° C. (Spaeth) 36°—39° C. (Kitt)	194—195·8 (Kitt)	285 (Kitt)	72·6 (Spaeth) 72·9—74·6 (Kitt)	11·9 (Kitt)

Dieses Öl kann durch Extraktion des Eigelbes des gekochten Hühnereies erhalten werden. Kitt[1]) erhielt bei Verwendung von Äther als Extraktionsmittel 19 % Öl, der Verfasser erhielt bei einer

[1]) Chem.-Ztg. 1897. 303.

Extraktion mit Petroläther 26 % Öl. Das Öl ist gelb gefärbt und scheidet beim Abkühlen Kristalle ab. Das von Kitt durch Extraktion erhaltene Öl besaß eine orange Färbung und war halbfest.

Nach Kodweiß und nach Gobley besteht es aus den Triglyceriden der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure und aus Cholesterin. Berzelius vermutete im Eieröl auch flüchtige Fettsäuren, während Gobley deren Abwesenheit bewies. Kitt schließt aus einer nicht unbeträchtlichen Acetylzahl einer von ihm untersuchten Probe auf die Gegenwart von Oxyfettsäuren und gibt die folgende quantitative Zusammensetzung für die durch Verseifen und Säurezusatz erhaltene Mischung der Fettsäuren samt Cholesterin:

Ölsäure	81·8 %.
Palmitinsäure	9·6 „
Stearinsäure	0·6 „
Oxyfettsäure	6·4 „
Cholesterin	1·6 „

Den Lecithingehalt fand Kitt zu 0·2 %, den auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren zu 0·6 %. Das Eieröl enthält außerdem noch einen in die Gruppe der Lipochrome gehörigen Farbstoff, dem es seine Färbung verdankt.

Es gibt bei der Elaïdinprobe eine feste Elaïdinmasse.

B. Trane.

Die Trane sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, einige geben bei längerem Stehen feste Ausscheidungen.

Durch ihre chemische Konstitution sind der Pottwaltran und das aus ihm dargestellte Spermacetiöl von den anderen Tranen unterschieden, indem dieselben der Hauptmasse nach aus Estern der höheren Fettalkohole bestehen, somit den Wachsarten beizuzählen sind. Dasselbe gilt für den Haifischtran und wahrscheinlich für alle Öle von Seetieren, deren spez. Gew. bei 15° C. unter 0·880 liegt, indem die große Mehrzahl der Glyceride ein größeres spez. Gew. als 0·914 besitzt. Wir unterscheiden dementsprechend bei den Tranen zweckmäßig in

a) fette Trane und
b) flüssige Wachse.

Die Trane sind hellgelb bis ganz dunkel gefärbt, meist von stechendem, mehr oder weniger unangenehmem Geschmack und Geruch.

Die eigentlichen und zum Teil auch die wachsähnlichen Trane geben sehr charakteristische Farbenreaktionen.

Die Unterscheidung der einzelnen, fetten Trane voneinander macht mitunter noch große Schwierigkeiten. Die spez. Gew. der fetten Trane sind nicht sehr verschieden; sie liegen im allgemeinen zwischen 0·915 und 0·930. Die Verseifungszahlen geben außer zur Erkennung der flüssigen Wachse wenig Aufschluß, ebensowenig geben oft die Schmelzpunkte der Fettsäuren oder die Jodzahlen genügende Anhaltspunkte bei der Untersuchung der Trane.

Kremel hat, unter Befolgung der S. 220 beschriebenen Methode zur Trennung der Fettsäuren, nicht unbeträchtliche Unterschiede in dem Gehalt an festen Fettsäuren gefunden, wozu er jedoch selbst die Bemerkung macht, daß diese Verschiedenheiten auch von der mehr oder weniger sorgfältigen Abscheidung des Stearins bei der Bereitung des Tranes abhängen und man daher keine zu weit gehenden Schlüsse aus diesen Zahlen ziehen kann (siehe Lebertran).

Von flüssigen Fettsäuren wurden in den letzten Jahren einige stark ungesättigte Fettsäuren (bis zur Reihe $C_nH_{2n-10}O_2$ herab) in den Tranen nachgewiesen oder vermutet, so z. B. die Asellinsäure, Jecoleïnsäure, Jecorinsäure etc.

Bell[1]) hat Tranfettsäuren bei ca. 200° C. mit überhitztem Wasserdampf destilliert und konstatiert, daß bei sinkender Kondensationstemperatur steigende Säurezahlen erhalten werden. Nach der Löslichkeit der Kali- und Natronsalze konnten die Tranfettsäuren in die 4 folgenden Gruppen getrennt werden:

1. Fettsäuren, deren Kalisalze aus Alkohol kristallisieren,
2. „ „ Natronsalze aus „ „
3. „ „ „ in Äther leicht löslich sind und
4. alle übrigen Fettsäuren.

Die erste Gruppe enthält gesättigte Fettsäuren und außerdem Fettsäuren der Ölsäurereihe. Die zweite Gruppe enthält außer diesen Fettsäuren noch solche der Linolsäurereihe. In der dritten und vierten Gruppe sind Säuren der Reihen $C_nH_{2n-8}O_2$ und $C_nH_{2n-10}O_2$ gefunden worden. Fast alle fetten Trane mit Ausnahme des Dorschlebertranes enthielten Erucasäure.

Die Löslichkeit der verschiedenen Trane in heißem Alkohol ist eine sehr verschiedene. Derselbe löst 4% Fischtran, 7% Lebertran, 15% Robbentran und sein gleiches Volumen Waltran. Die in der folgenden Tabelle nach Schädler angegebenen Farbenreaktionen seien der Vollständigkeit halber angeführt — sie sind jedoch oft sehr unsicher.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1899. 996.

	Rauchende Salpetersäure	Schwefelsäure Sp. Gew. = 1·65—1·70	Salpetersäure — Schwefelsäuregemisch (1 : 1)
Robbentrane (Robbentran, Walroßtran)	Rotbraun	Rotgelb, dann rötlichbraun, endlich blaurot	Rötlich, dann braun
Waltrane (Pottwaltran, Döglingtran, Walfischtran, Meerschweintran, Delphintran)	Bräunlich, dann braun, endlich schwarzbraun	Braun, dann schwarzbraun	Gelb, dann rötlich, später schmutzigbraun
Lebertrane (Dorschlebertran, Seytran, Haifischtran)	Blutrot, dann braunrot bis braun	Violett bis schwarzviolett	Gelbrot, dann ziegelrot, zuletzt rotbraun mit violettem Anflug
Fischtrane (Häringstran, Sprottentran, Sardinentran, Pilchardtran, Sardellentran, Menhadentran)	Braun	Erst grünlich, dann braun, endlich ganz schwarz	Gelb, dann grünlich, später braun

Die meisten Trane werden durch Chlorgas geschwärzt.

Trane von demselben Tiere jedoch von verschiedenen Körperstellen sind oftmals sehr verschieden zusammengesetzt und geben auch verschiedene Reaktionen. Bei den raffinierten Tranen versagen die Farbenreaktionen besonders häufig.

a) Fette Trane.

1. Robbentrane.

Huile de phoque. — Seal oil, Dog fish oil.

Robbentran wird aus den verschiedenen Arten der Robbe (Phoca) gewonnen. Er ist gelblich bis dunkelbraun, meist von unangenehmem Geruch.

Kremel fand in den Fettsäuren von zwei Sorten Robbentran 9·81% und 10·23% und Ljubarsky in einer Probe (von Ph. caspica) 17% fester Fettsäuren. Die festen Fettsäuren sollen nach Ljubarsky[1]) aus Palmitinsäure und Stearinsäure, die flüssigen aus Ölsäure und Hypogäasäure bestehen.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 57. 1.

Robbentran.

Spezifisches Gewicht	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperatur-erhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometer-anzeige
Bei 15° C.: 0·9155—0·930 (Schädler), 0·925 (Kremel), Bei 15·5° C.: 0·9240—0·929 (Allen), 0·9244—0·9261 (Thomson u. Ballantyne). Bei 99° C.: 0·8733 (Allen)	95·45 (Kremel) 95·96 (Fahrion)	189—196 (Stoddart, Deering) 178—179 (Kremel) 189·3—192·8 (Thomson u. Ballantyne) 193·8 (Andreasch) 190·7—192·9 (Fahrion)	91—95 (?), abgeleitet von der Bromzahl (Mills) 125—130 (Schädler) 127—128 (Kremel) 142·2—152·4 (Thomson u. Ballantyne) 96·5 (?) (Andreasch) 146·2 (Fahrion) 154·2—160·6 (Henriques u. Hansen)	92° C. (Allen)	Im Oleo-refraktometer + 8 bis + 15 (Jean)

Fettsäuren.

Mittleres Molekulargewicht	Acetylzahl
286·7	25·6 (Andreasch) Hellblanker Robbentran: 33·9 (Weiß) Braunblanker Robbentran: 33·0 (Weiß) Drei Kronentran: 31·1 (Weiß)

Der Gehalt an freien Fettsäuren, berechnet auf Ölsäure, wurde von Thomson und Ballantyne bei vier Sorten zwischen 1·46 % und 7·33 % schwankend gefunden. Fahrion konstatierte in einer Probe einen Gehalt an freien Fettsäuren von 21·5 %. Der unverseifbare Anteil schwankte nach Thomson und Ballantyne bei vier Proben zwischen 0·38 % und 0·51 % und Fahrion fand ihn in einer Probe zu 0·79 %. Der Gehalt an Oxyfettsäuren wurde von Fahrion[1]) in derselben Probe zu 0·75 % gefunden.

Verfälschungen mit Mineralöl und Harzöl werden durch die Bestimmung des unverseifbaren Anteiles konstatiert.

[1]) Chem.-Ztg. 1899. 161.

2. Walfischtran.[1])

Huile de baleine. — Whale oil.

Spezifisches Gewicht	Verhalten beim Abkühlen	Hehnersche Zahl	Reichertsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige
Bei 15° C.: 0·925—0·927 (Schädler), Walöl No. I: 0·910 (?) (Winnem). Bei 15·5° C.: 0·9307 (Allen), 0·921—0·923 (Schweitzer u. Lungwitz). Bei 98° bis 99° C.: 0·8725 (Allen)	scheidet bei 10° C. Kristalle ab (Schädler)	95·19 bis 96·70 (Fahrion)	3·7 bis 12·5 (?) (Allen)	Nordwalöl: 188·5 bis 224·4 (?) (Allen) Südwalöl: 193·1 (Allen) 193·1 (Deering) 190—200 (Schweitzer u. Lungwitz) 190·4 (Andreasch) 188·3—188·6 (Bull)	80·9 (?) (Allen) 85·0 (?) (Andreasch) 110·1 (Thomson u. Ballantyne) 120—130 (Schweitzer u. Lungwitz) Walöl No. I: 140 (Winnem) 106·1—116·2 (Fahrion)	Nordwalöl: 91° C. (Allen) Südwalöl: 92° C. (Archbutt) 61° C. (Jean)	Im Oleorefraktometer: + 30·5 (Jean)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Acetylzahl
27° C. (Jean) 14°—18° C. (Schweitzer u. Lungwitz)	289·0—298·9 (Fahrion)	130·3—132 (Schweitzer u. Lungwitz)	14·1 (Andreasch) 11·6—17·2 (Weiß) Eine alte Probe: 23·1 (Weiß)

Unter dem Namen **Walfischtran** kommen die Fette des grönländischen Walfisches, Balaena mysticetus Linn. (Oleum Balaenae, Huile de baleine, Train oil), des südlichen Walfisches Balaena australis Desmond., des Finnfisches, Balaenoptera longimana Rud., des Schnabelfinnfisches, Balaenoptera borealis Less. und anderer Wale in den Handel.

In Finnmarken fängt der Walfang anfangs März an und dauert bis Ende August. Zumeist erhält man den Finnwal, seltener

[1]) Chem.-Ztg. 1893. 685; Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 300 u. 1896. 29.

den Grönlandswal und den sogenannten Blauwal. Der Grönlandswal liefert besseren Tran und größere Ausbeute als der Finnwal. Zur Gewinnung des Tranes wird der Speck in langen Streifen vom Fleisch abgelöst, in einer Hackmaschine zerkleinert und in den mit Dampf geheizten Speckkesseln ausgeschmolzen. Der so erhaltene Tran, Walöl No. I, ist hellgelb und von schwachem, fischartigem Geruch. Der nochmals mit Dampf ausgekochte Rückstand liefert das Walöl No. II, welches etwas dunkler gefärbt ist. Beide Öle führen auch den Namen „Specktran". Der Specktran kommt in große Behälter, in welchen sich bei längerem Stehen der „feste Waltalg" absetzt. Blanke Ware soll keinen „Talg" mehr absetzen. Das vom Speck befreite Fleisch wird in Stücke geschnitten und in horizontalen, zylindrischen, eisernen Kochkesseln mit gespanntem Dampf durch 10—12 Stunden hindurch erhitzt, wobei der Tran abgeschieden und durch ein seitliches Rohr abgelassen wird. Dieser Tran sowohl, als auch der aus den zerkleinerten Knochen durch dieselbe Behandlung gewonnene Tran führt den Namen „Fleischtran No. III" resp. No. IV. Der Tran No. IV (aus den Knochen) ist meist trüb, übelriechend, enthält sehr viel freie Fettsäure (bis zur Säurezahl 140) und verhältnismäßig viel unverseifbare Bestandteile (3 %).[1])

Über die Fettsäuren des Waltranes ist noch nicht viel bekannt. Nach Fahrion wiegt unter den festen Fettsäuren die Palmitinsäure vor; Allen fand in einigen Proben, wie die Reichertschen Zahlen zeigen, nicht unbeträchtliche Mengen flüchtiger Fettsäuren.

Der „Waltalg" (das Stearin) besteht der Hauptsache nach aus Palmitin, enthält jedoch wahrscheinlich auch ein wenig Spermacet.

Der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen schwankte beim Waltran nach Fahrion in 3 Proben zwischen 0·65 und 1·37 %. Mindere Sorten enthalten noch weit mehr unverseifbare Bestandteile.

Die Säurezahl fand Bull in vier untersuchten Proben zwischen 0·86 und 3·6 liegend, Fahrion fand sie in drei Proben zu 4·2, 49·5 und 51·4 und Winnem gibt für Walöl No. I die Säurezahl zwischen 0·5 und 2 liegend. Bei Walöl No. IV kann die Säurezahl bis zu 140 steigen (Winnem).

Die Ausbeute an unlöslichem Bromprodukt nach Hehner und Mitchell[2]) betrug bei einer Probe 25 %.

Eine von Pastrovich untersuchte Probe von Walfischtalg besaß folgende Konstanten:

[1]) Winnem, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 199.

[2]) The Analyst 1898. 310.

Jodzahl: 93·7.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 37·6° C.

Jodzahl der Fettsäuren: 95·4.

Walöl wird in der Lederfabrikation und auch zur Herstellung von Schmierseifen verwendet. Waltalg findet gleichfalls in der Seifenfabrikation Verwendung.

3. Delphintran.

Oleum Delphini. — Huile de dauphin. — Dolphin oil, Blackfish oil.

Spez. Gewicht bei 15° C.: 0·9180 (Schädler), bei 20° C.: 0·9175 (Schädler).

	Tran vom ganzen Körper	Kinnbackentran	
Hehnersche Zahl	93·07	66·28	(Moore)[1])
Reichertsche Zahl (2·5 g Fett) . . .	5·60	65·92	„
Verseifungszahl	197·3	290·0	„
Jodzahl	99·5	32·8	„

Der aus dem ganzen Körper des schwarzen Delphins, Delphinus globiceps Lam., gewonnene Tran ist blaßgelb und scheidet beim Stehen bei 3°—5° C. Cetin (Palmitinsäure-Cetyläther) aus. Der flüssige Anteil enthält viel Valeriansäuretriglycerid.

Aus dem weichen Fett vom Kopf und Kiefer gewinnt man den flüssigen Anteil, den Delphinkinnbackentran, Blackfish jaw oil. Derselbe ist strohgelb, dünnflüssig, klar, von nicht unangenehmem Geruch und zeichnet sich ebenso wie der Kinnbackentran vom Meerschwein durch seinen großen Gehalt an Valeriansäuretriglycerid aus, welcher eine sehr hohe Reichertsche Zahl bedingt.

Delphinkinnbackentran ist ein sehr geschätztes Schmieröl.

4. Meerschweintran.

Braunfischtran. — Huile de marsouin. — Porpoise oil.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe
Bei 15·5° C.: 0·926. Bei 99° C. (bezogen auf Wasser von 15·5° C.): 0·8714 (Allen).	— 16° C. (Schädler)	22—24 (Allen) 46·9 (Steenbuch)[2])	216—218·8 (Allen)	50° C. (Allen)

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1890. 331.

[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1889. 64.

Kieferöle.

Hehnersche Zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Abgeschäumt u. abgepreßt: 72·05 (Moore),[1] 68·41 (Moore). Nicht abgepreßt: 96·50 (Moore).	131·6 (Steenbuch); Abgeschäumt u. abgepreßt: 95·54 (Moore), 112·00 (Moore). Nicht abgepreßt: 4·16 (Moore).	Abgeschäumt u. abgepreßt: 253·7 (Moore), 272·3 (Moore). Nicht abgepreßt: 143·9 (Moore).	Abgeschäumt u. abgepreßt: 49·6 (Moore). 30·9 (Moore). Nicht abgepreßt: 76·8 (Moore).

Der aus dem ganzen Leib des Meerschweines oder Braunfisches, Delphinus phocaena Linn., ausgekochte Tran ist blaßgelb bis braun und besteht aus den Triglyceriden der Physetölsäure, Ölsäure, Valeriansäure, Palmitinsäure und Stearinsäure.

Henriques und Hansen[2]) fanden für das Fett eines Muttertieres und eines Embryo von verschiedenen Körperstellen folgende Jod- und Reichert-Meißlsche Zahlen:

	Jodzahl	Reichert-Meißlsche Zahl
Muttertier		
Flossenfett	69·2	50·7
I. Äußeres Hautfett	57·6	93·4
II. Mittleres Hautfett	89·5	26·5
III. Inneres Hautfett	143·1	14·5
Embryo		
I. Äußeres Hautfett	65·0	22·3
II. Inneres Hautfett	71·6	14·9

Das Fett ist ähnlich wie der Delphintran (s. dort) durch einen außerordentlich großen Gehalt an Valeriansäure und infolgedessen durch eine hohe Reichert-Meißlsche Zahl ausgezeichnet.

Der von Steenbuch gefundenen Reichert-Meißlschen Zahl 46·9 würde ein Valeriansäuregehalt von 10% entsprechen.

Das aus dem Kopf und Kiefer unter Abscheidung der festen Anteile gewonnene Kieferöl ist noch reicher an flüchtigen Fettsäuren. Aus der von Steenbuch bei einer Probe konstatierten Reichert-Meißlschen Zahl 131·6 würde sich der Valeriansäuregehalt zu 26·8% ergeben.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1889. 11. 155.

[2]) Skandinav. Archiv f. Physiologie 11. Bd. 1900.

Das Kieferöl ist in Weingeist von 70° C. löslich und läßt sich daher mit diesem aus dem Trane extrahieren. Nach Steenbuch wäre mit Hilfe dieses Kieferöles eine durch die Reichert-Meißlsche Zahl nicht nachweisbare Butterfälschung möglich.

5. Menhadentran.

Huile de Menhaden. — Menhaden oil.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe
Bei 15·5° C.: 0·9320 (Allen), 0·9311 (Thomson u. Ballantyne), 0·9307—0·9316 (Parker Mc Ilhiney).	— 4° C. (Jean)	2·4 (Allen)	192 (Allen)	147·9 (Archbutt)	126° C. (Allen)
Bei 28° C.: 0·9235 (Parker Mc Ilhiney).			189·3 (Thomson u. Ballantyne)	160 (Thomson u. Ballantyne	123°—128° C. (Archbutt)
Bei 99° C. (bezogen auf Wasser von 15·5° C.): 0·8774 (Allen).			188·4—189·6 (Parker Mc Ilhiney)	153·9 (Schweitzer u. Lungwitz)	
Bei 100° C.: 0·8712 (Parker Mc Ilhiney).				170·4—178·8 (Parker Mc Ilhiney)	

Der Menhadentran stammt von Alosa menhaden Cuv. Er ist braun, zeigt Fischgeruch und trocknet rasch. Sein Glyceringehalt wurde von Allen zu 11·1% gefunden. Die Säurezahl einer von Parker Mc Ilhiney untersuchten Probe ergab sich zu 3·8. Fahrion fand in drei Sorten den Gehalt an unverseifbarer Substanz zwischen 0·61 und 1·43 schwankend. Die Sauerstoffaufnahme bei der Livacheschen Probe betrug bei einem von Jean untersuchten Tran nach drei Tagen 5·45%.

Die Bromaddition wurde von Parker Mc Ilhiney bei drei untersuchten Proben zwischen 92·3 und 97·9% und die Bromsubstitution zwischen 6·1 und 9% schwankend gefunden (s. S. 191).[1])

Nach Jean enthält Menhadentran gewöhnlich 0·02% Jod.

Er soll zuweilen mit Mineralöl verfälscht werden und oftmals zur Verfälschung von Leinöl Verwendung finden (Allen).

---

[1]) Parker Mc Ilhiney, A report upon Linseed oil and its adulterants.

6. Sardinentran.[1])

Huile de Sardine. — Sardin oil.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktometer-anzeige
Bei 15° C.: 0·933, Japantran: 0·916 (Fahrion).	Japantran: 20°—22° C. (Villon)	94·5—97·8 (?) Japantran: 95·93 (Fahrion)	189·5—195·9 (Fahrion) Japantran: 186—186·8 (Fahrion)	160·9—193·2 Japantran: 100·1—164 (Fahrion)	Im Oleo-refraktometer: + 50 bis + 53 (Jean)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Mittleres Molekulargewicht
30°—31° C. (Villon)	285·7—299·5 Japantran: 281·7—296·6 (Fahrion)

Das Fett der Sardinen, Clupea sardinus Linn., wird nach Villon[2]) von Japan aus in großen Mengen in den Handel gebracht. An der spanischen Küste, besonders in Galicien, werden die Sardinen nach dem Einsalzen gepreßt und das ausfließende Öl, „sain" genannt, wird mit dem Öl, welches aus den vorher abgeschnittenen Köpfen gleichfalls durch Auspressen gewonnen wurde, gemischt. Da die Köpfe nicht immer frisch verarbeitet werden, hat das gelb bis rotbraun gefärbte Öl einen durchdringenden Geruch. Das rohe Fett scheidet sich beim Erhitzen auf 50° bis 60° C. in drei Schichten, nämlich in flüssiges Fett, festes Fett (Fischstearin) und einen aus Wasser, Fischresten und Eiweißstoffen bestehenden Absatz. Das flüssige Fett enthält ca. 70 Teile flüssiger und 30 Teile fester Triglyceride.

Nach den Untersuchungen Fahrions enthielt eine Probe eines Sardinentranes mit der Jodzahl 193·2 14·3 % Tripalmitin und 85·7 % Trijecorin, das Glycerid einer den Linolensäuren isomeren Fettsäure $C_{18}H_{30}O_2$, der Jecorinsäure, welche jedoch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat keine Hexaoxystearinsäure

[1]) Fahrion, Chem.-Ztg. 1893. 521, 435, 685, 1848; 1899. 25, 161.
[2]) Corps gras ind. 3. 178. 196.

liefert, woraus Fahrion den Schluß zieht, daß diese Säure eine verzweigte Kohlenstoffkette besitzt, welche Annahme den Zerfall der Säure bei der Oxydation erklärlich erscheinen läßt. Der untersuchte Tran trocknete nach drei Wochen in einer dünnen Schichte zu einer zähen, klebrigen, in Petroläther und Äther unlöslichen, in Alkohol löslichen Masse ein, deren Jodzahl 61·3 war. Die Säurezahl dieser Probe war 20·6 und der Gehalt derselben an unverseifbaren Bestandteilen betrug 0·6%. Für drei andere untersuchte Proben von Sardinentran fand Fahrion Säurezahlen zwischen 4·6 und 19·2 und den Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen zwischen 0·48 und 1·01% schwankend. Der Gehalt dieser drei Proben an Oxyfettsäuren betrug 0·94—1·35%.

In einer Probe eines Japantranes, welche eine Jodzahl 96 zeigte, will Fahrion mit Hilfe der Permanganatoxydation nach Hazura eine Säure $C_{17}H_{32}O_2$, die Asellinsäure, gefunden haben. Die letztere Probe besaß eine Säurezahl 31·0, und der Gehalt derselben an unverseifbarer Substanz betrug 0·6%. Fahrion hat auch darauf hingewiesen, daß die Bestimmung des Glycerins nach der Methode von Benedikt und Zsigmondy insbesondere bei altem Tran zu hohe Resultate liefert, da sich aus solchem durch Ausschütteln mit Wasser Substanzen erhalten lassen, welche bei der Permanganatoxydation gleichfalls Oxalsäure liefern.

Für sechs Proben von Japantran fand Fahrion die Säurezahl zu 10·8—34·5, den Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen zu 0·52—0·86% und den Gehalt an Oxyfettsäuren zu 0·41 bis 1·16%.

Das raffinierte Sardinenöl soll u. a. für sich oder in Mischung mit Leinöl zur Herstellung von billigen Malerfarben Verwendung finden. In Spanien wird dieses Fett auf dem Lande auch vielfach zur Hausbeleuchtung benutzt.

7. Stichlingstran.[1])

Hehnersche Zahl: 95·78.
Verseifungszahl: 183·2—190·7.
Jodzahl: 162.
Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren: 287·4.

Dieser mehr oder weniger gelb gefärbte Tran wird von verschiedenen Gasterosteusarten, insbesondere von G. trachurus und G. aculeatus L. gewonnen.

---

[1]) Fahrion, Chem.-Ztg. 1899. 161.

Fahrion fand in einer von ihm untersuchten Probe die Säurezahl zu 21·6, den Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen zu 1·73 % und den Gehalt an Oxyfettsäuren zu 0·62 %.

8. Heringstran.[1])

Spez. Gew. bei 15·5° C.: 0·9202—0·939.
Hehnersche Zahl: 95·64.
Verseifungszahl: 171—194.
Jodzahl: 123·5—142.
Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren: 291·9.

Aus diesem von Clupea harengus stammenden, gelbbraun gefärbten Trane hat Bull[2]) zwei neue, stark ungesättigte Fettsäuren $C_{20}H_{32}O_2$ und $C_{24}H_{40}O_2$ isoliert.

Fahrion fand die Säurezahl einer Probe zu 44·6, den Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen zu 0·99 % und den Gehalt an Oxyfettsäuren zu 1·59 %.

9. Dorschlebertran.

Lebertran, Kabliaulebertran, Stockfischlebertran. — Oleum Jecoris Aselli. — Huile de foie de morue, de Bergen. — Codliver oil.

Der echte Dorschlebertran wird aus den Lebern der Fische aus der Gattung Gadus, insbesondere des Dorsches (Gadus callarius) und des Stockfisches oder Kabliaus (Gadus morrhua) gewonnen. Er kommt in sehr verschiedener Güte in den Handel und wird nach seiner Farbe in Medizinaltran, hellblanken, braunblanken oder braunen Lebertran unterschieden.

Die drei erstgenannten Sorten finden in der Medizin Verwendung, die letztgenannte wird in der Lederindustrie aufgebraucht.

Die feineren Sorten werden nur aus frischen Lebern gewonnen. Die Fische werden lebend ans Land gebracht und aus den Lebern noch desselben Tages durch Ausschmelzen vermittelst Dampf der Lebertran gewonnen. Sehr feine Lebertransorten werden, um die Oxydation zu verhindern, im Kohlensäurestrome ausgeschmolzen.

Beim Stehen scheidet der frischgepreßte Tran größere oder kleinere Mengen von Stearin ab, von denen er durch Filtrieren befreit wird. Dieses „Fischstearin", auch „Trantalg" genannt, findet hauptsächlich in der Seifenindustrie Verwendung. Je nach-

---

[1]) Fahrion, Chem.-Ztg. 1899. 161.
[2]) Chem.-Ztg. 1899. 996.

Dorschlebertran.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige
Bei 15° C.: 0·922—0·927 (Kremel), 0·9271 (Dulière), 0·9274 (Andreasch), 0·927 (Fahrion), 0·920—0·927 (Carcano). Bei 15·5° C.: 0·9249-0·9265 (Thomson u. Ballantyne), 0·923—0·930 (Allen), 0·9227-0·9291 (Parry u. Sage). Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C.=1): 0·8742 (Allen).	Bei 0°–10° C. (Salkowski)	95·46—97·05 (Fahrion)	213·2 (?) (Valenta) 182—187 (Allen) 171 (?)—189 (Kremel) 179—193·4 (Parry u. Sage) 187·9 (Andreasch) 175—185 (Thörner) 183—206 (Carcano)	123 (?)—141 (Kremel) 139·6—152·6 (Dieterich) 140—166·2 (Fahrion) 158·7—166·6 (Thomson u. Ballantyne) 148 (Andreasch) 153·5—168·4 (Parry u. Sage) 144—151 (Dulière) 123 (?)—152 (Mansfeld) 142—144 (Carcano)	102°—103° C. (Maumené) 113° C. (Allen)	Im Oleorefraktometer bei 22° C.: +38 bis +40 (Carcano), +38 bis +53 (Jean). In Zeiß' Butterrefraktometer bei 25° C.: 75 (Mansfeld), 75—79 (Carcano). Brechungsexponent bei 15° C.: 1·4800-1·4852 (Strohmer). Bei 60° C.: 1·4621 (Thörner).

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Acetylzahl	Brechungsexponent
21°—25° C. (Parry u. Sage)	204·4 (Dieterich) 207 (Thörner)	287·6—292·5 (Parry u. Sage) 294·1—301 (Fahrion)	164·9—170·1 (Parry u. Sage)	41·1—50·9 (Weiß) 19·4 (Andreasch)	Bei 60° C.: 1·4521 (Thörner)

dem einem Trane mehr oder weniger dieser festen Glyceride entzogen worden sind, zeigen die Fettsäuren desselben einen niedrigeren oder höheren Schmelzpunkt.

Was die Zusammensetzung des Lebertranes anbelangt, so wurde das Vorhandensein von Tristearin und Tripalmitin konstatiert; es muß jedoch bemerkt werden, daß das Fischstearin des Lebertranes auch sehr reich an Glyceriden ungesättigter Fettsäuren ist, wie die von Heyerdahl bei einer solchen Probe konstatierte Jodzahl 113·4 erweist. Es bildet nach Heyerdahl eine weiße, butterartige Masse, welche aus 80 % Glyceriden ungesättigter und 20 % Glyceriden gesättigter Fettsäuren besteht.

Die Natur derjenigen ungesättigten Fettsäure, welche die hohe Jodzahl des Lebertranes bedingt, und welche vielleicht der Leinölsäurereihe angehört, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Fahrion[1]) schließt aus einem nach Hazuras Methode durchgeführten Oxydationsversuch der Fettsäure mit Permanganat auf die Gegenwart einer Heptadecylsäure ($C_{17}H_{32}O_2$), welche er Asellinsäure nannte.

Nach Heyerdahl[2]) kann aus den Lebertranfettsäuren, wenn dieselben bei Luftabschluß hergestellt wurden, durch Bromieren ein Additionsprodukt $C_{17}H_{26}Br_8O_2$ erhalten werden, welches einer Terapinsäure genannten Säure von der Formel $C_{17}H_{26}O_2$ entspricht, die als ein Glied der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$, in welcher vier Doppelbindungen anzunehmen sind, anzusehen ist.

Bei der Oxydation der Lebertranfettsäuren mit Permanganat nach Hazura erhielt Heyerdahl ferner eine Oxyfettsäure $C_{19}H_{38}O_4$, welche der Acetylzahl nach zwei alkoholische Hydroxylgruppen enthält, und welche aus der, Jecoleïnsäure genannten, Muttersäure $C_{19}H_{36}O_2$ entstanden sein soll. Die Gegenwart von Ölsäure in den Lebertranfettsäuren konnte von Heyerdahl nicht nachgewiesen werden. Hingegen sollen nach Bull[3]) die Lebertranfettsäuren eine neue, ungesättigte Fettsäure der Ölsäurereihe vom Schmelzpunkt 24·5° C. mit 21 (!) Kohlenstoffatomen enthalten, deren Existenz noch der Bestätigung bedarf. Das Bleisalz der erwähnten Fettsäure ist in Äther leicht löslich.

Hehner und Mitchell[4]) erhielten aus Lebertranfettsäuren beim Bromieren 18 % unlöslicher Bromide mit einem Gehalte von 62·9 % Brom, während der Tran selbst 42·9 % unlöslicher Bromide mit einem Bromgehalte von 56·3 % lieferte.

---

1) Chem.-Ztg. 1893. 685.

2) Peckel Möller, Cod liver oil and chemistry, London and Christiania 1895.

3) Chem.-Ztg. 1899. 996.

4) The Analyst 1898. 310.

Mindere Lebertrane besitzen nach Allen und Salkowski und nach Steenbuch einen kleinen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.

Der vom Stearin befreite Tran enthält nach Heyerdahl höchstens 4% Palmitinsäure, 20% Terapinsäure und 20% Jecoleïnsäure.

Kremel gibt den Gehalt des Lebertranes an freien, auf Ölsäure berechneten Fettsäuren zwischen 0·31 und 14·33% liegend an. Bei alten Tranen fand Heyerdahl bis zu 27·2% freier Fettsäuren, während aus frischen Lebern hergestellte Trane 0·36 bis 0·70% freier Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet, enthielten.

Parry und Sage[1]) fanden in 10 Handelssorten von Lebertran den Gehalt an freien Fettsäuren, berechnet auf Ölsäure, zwischen den Grenzen 0·34 und 0·60% schwankend; nach Salkowski enthalten gute Handelssorten 0·24—0·69% freier Fettsäuren, dunkler Medizinaltran mehr (6·5%), und Fahrion[2]) gibt den Säuregehalt eines Medizinaltranes zu 0·9%, den eines gelbblanken Tranes zu 11·7% und denjenigen zweier braunblanker Trane zu 15·45 resp. 69·95% an.

Offizineller Lebertran soll nach Unger[3]) höchstens 4·5% freier Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet, enthalten, Dampftran enthält meist 0·3—1·5% (Kremel)[4]).

Freie, flüchtige Fettsäuren enthält frischer Lebertran nicht; er soll auch beim Schütteln mit Wasser diesem keine saure Reaktion erteilen. Wenn dies der Fall ist, ist der Tran aus gefaulten Lebern hergestellt (Salkowski).

Heyerdahl[5]) hat konstatiert, daß die Acidität eines Tranes selbst wenn die Ausschmelztemperatur eine ziemlich hohe ist, keine größere wird, daß hingegen sowohl die dunkle Farbe als auch der ranzige Geschmack bei steigender Ausschmelztemperatur zunehmen. Auch beim Stehen eines mit Dampf ausgeschmolzenen Tranes wurde die Acidität selbst nach mehreren Jahren nicht größer, während sich die Ranzigkeit und dunkle Färbung steigerte. Dementsprechend hat das Ranzigwerden des Lebertranes mit dem Gehalte an freien Fettsäuren nichts zu tun. Die Acetylzahl der Fettsäuren fand Heyerdahl gleich Null oder äußerst gering,

---

[1]) Pharm. Journ. 1895. 1. 119.
[2]) Chem.-Ztg. 1899. 161.
[3]) Pharm. Centralh. 1889. 10. 261.
[4]) Pharm. Post 1889. 22. 6.
[5]) Peckel Möller, Cod liver oil and chemistry, London and Christiania 1895.

wenn bei der Herstellung der Fettsäuren die Luft abgehalten wurde. Sie war äußerst verschieden, wenn dies nicht der Fall war. Demgemäß führt Heyerdahl das Ranzigwerden des Dorschlebertranes auf die durch den Zutritt des Luftsauerstoffes veranlaßte Bildung von Oxyfettsäuren aus den vorhandenen, ungesättigten Fettsäuren zurück; diese letzterwähnte Oxydation wird durch die von der Firma Peter Moeller patentierte Gewinnung des Tranes in einer Kohlensäureatmosphäre umgangen.

Der Lebertran enthält Cholesterin, welches sich im unverseifbaren Anteile findet. Kristallisiert man den Verdunstungsrückstand des ausgeätherten, unverseiften Anteiles aus Alkohol um, so erhält man die für Cholesterin charakteristischen Tafeln.

Allen und Thomson fanden in Lebertranen 0·46—1·32% unverseifbarer Bestandteile, Salkowski[1]) gibt den Gehalt an Unverseifbarem im Mittel zu 0·3% an; Fahrion fand in fünfzehn untersuchten Tranen den Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen zwischen 0·54 und 2·68% schwankend, führt jedoch an, daß er bei braunen Tranen auch auf 5% und darüber steigen kann.[2]) Jean[3]) hat aus einem Lebertrane 6% einer öligen, hellgelben, nicht verseifbaren Masse abgeschieden, welche sich mit einem Tropfen Schwefelsäure prachtvoll rot färbte. Drei von Thomson und Ballantyne untersuchte Proben enthielten 0·87—1·87% unverseifbarer Bestandteile. Im allgemeinen besitzen helle, feinere Transorten meist niedrigere Gehalte an unverseifbaren Bestandteilen als mindere Sorten.

Nach Gautier und Mourgues[4]) sind im Lebertran ca. 0·035 bis 0·050% organische Basen enthalten, und zwar Butylamin, Isoamylamin, Hexylamin und Dihydrolutidin, ferner die nicht flüchtigen Basen Morrhuin und Asellin und ausserdem eine stickstoffhaltige Säure, die Morrhuinsäure, welche vielleicht mit Jonghs Gaduin identisch ist. Lebertran enthält ferner nach Heyerdahl Trimethylamin und nach Salkowski entgegen der älteren Ansicht keine Gallenfarbstoffe, sondern ein Lipochrom.

Erwähnt sei noch das Vorkommen geringer Mengen von Eiweißkörpern, und in diesen nach Unger[5]) wieder die Gegenwart von Spuren von Eisen, Mangan und Phosphor. Außer-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 26. 565.
[2]) Chem.-Ztg. 1899. 161.
[3]) Monit. Scient. 1885. 892.
[4]) Compt. rend. 107. 254. 626 u. 740.
[5]) Pharm. Centralh. 1889. 10. 261.

dem sind im Lebertran Spuren von **Calcium**, **Magnesium**, **Natrium** und von **Chlor**, **Brom** und **Jod** nachgewiesen worden. Der **Jodgehalt** des blonden Lebertranes beträgt nach **Andres** im Mittel 0·020 $^0/_0$, während gelber im Mittel 0·031 $^0/_0$ Jod enthält. **Stanford** fand den mittleren Jodgehalt zu 0·0322 $^0/_0$ und **Heyerdahl** gibt denjenigen einer Sorte zu 0·0002 $^0/_0$. an.

Von der Ansicht, daß der **therapeutische Wert** des Lebertranes zum Teil auf dem Jodgehalt beruhe, ist man fast allgemein abgekommen. Die einen suchen denselben in seiner leichten Spaltbarkeit, die anderen in der leichten Verdaulichkeit, welche nach **Marpmann**[1]) von einer durch Äther und Alkohol fällbaren Substanz herrührt, die bewirkt, daß sich der Tran mit dem Magensafte vollständig emulsioniert.

Untersuchung des Dorschlebertrans.

Kremel[2]) hat eine eingehende Studie über die Untersuchung des Lebertranes gemacht, deren Zweck vor allem war, charakteristische Unterscheidungsmerkmale für Dorschlebertran, japanischen Tran, Sejfischtran und Robbentran zu finden.

Wie aus der untenstehenden Tabelle ersichtlich ist, geben die spezifischen Gewichte, die Jod- und Verseifungszahlen keine sicheren Anhaltspunkte. Dagegen ist der Gehalt des Sejfischtranes an festen Fettsäuren etwa doppelt so groß wie bei den anderen Tranen, was jedoch auch, wie schon erwähnt, von einer weniger sorgfältigen Abscheidung des Stearins herrühren kann. Der Schmelzpunkt der festen Fettsäuren liegt bei Robbentran etwas höher als bei den anderen Tranen.

	Spez. Gew.	Prozente flüssiger Fettsäuren	Prozente fester Fettsäuren	Schmelzpunkt der festen Fettsäuren	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl
				° C.			
1. Dorschlebertran 1884	0·922—0·927	—	—	—	0·62	171	131
2. Dorschlebertran 1883		92·12	6·72	—	1·41	171	127
3. Dorschlebertran 1883		—	—	—	2·06	—	126
4. Dorschlebertran 1883		88·88	7·55	50·5	2·23	189	127
5. Dorschlebertran 1883		—	—	—	2·32	—	128
6. Dorschlebertran 1883		90·46	6·88	51	2·86	179	131
7. ca. 5 Jahre alt . .		—	—	—	1·47	178	140
8. ca. 10 Jahre alt . .		—	—	—	28·67	—	—

[1]) Chem. Centralbl. 19. 1213.

[2]) Pharm. Centralh. 25. 337.

	Spez. Gew.	Prozente flüssiger Fettsäuren	Prozente fester Fettsäuren	Schmelzpunkt der festen Fettsäuren °C.	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl
9. ca. 10 Jahre alt .	0·922—0·927	—	—	—	5·03	—	129
10. Hellblanke Medizinaltrane (Dorschlebertrane) von 1883 und 1884		—	9·60	48—49	9·59	173	139
11.		—	—	—	11·29	174	138
12.		—	—	—	11·57	173	141
13.		92·72	5·25	52	8·66	181	—
14.		87·00	12·75	51—52	6·78	181	135
15.		—	—	—	10·46	—	136
16. Seytrane von 1883	0·925	75·32	19·04	55—56	1·26	177	137
17.	0·926	—	12·22	53	1·23	177	137
18.	—	—	—	—	1·29	179	129
19.	0·925	74·20	20·6	—	1·49	181	126
20	0·927	70·00	21·34	52	1·68	181	123
21. Japan. Lebertran .	0·908	87·6	10·52	50—51	—	—	120
22. Robbentrane von 1883	0·925	85·02	10·23	57·5	1·95	178	127
23.	0·925	88·29	9·81	57	2·01	179	128

Zu dieser Tabelle sei bemerkt, daß die Jodzahlen sämtlicher Trane als zu niedrig angesehen werden müssen, eine Tatsache, die ihre Erklärung darin findet, daß früher allgemein die Jodzahlbestimmungen mit geringerem Jodüberschusse ausgeführt wurden.

Kremel hat auch das Verhalten der Trane gegen rauchende Salpetersäure von 1·50 spez. Gew. studiert und ist zu folgenden Resultaten gelangt:

Gibt man 10—15 Tropfen der Probe auf ein Uhrglas und läßt 3—5 Tropfen Salpetersäure von der Seite zufließen, so zeigen sich folgende Erscheinungen:

Echter Dorschlebertran wird an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten rot, bei nachherigem Umrühren feurigrosenrot, welche Färbung jedoch nach kurzer Zeit in reines Zitronengelb übergeht.

Seyfischtran wird an der Einlaufstelle intensiv blau, die Farbe geht beim Umrühren in Braun über, hält dann 2—3 Stunden an, um endlich gelb zu werden.

Japanischer Lebertran verhält sich wie Seyfischtran, nur zeigen sich neben den blauen manchmal auch rote Streifen.

Robbentran verändert sich anfangs nicht und wird erst nach längerer Zeit braun.

Die Reaktion mit Salpetersäure ist nach Kremel so charakteristisch, daß man die genannten Verfälschungen des Lebertranes bis auf 25 % herab erkennen kann.

Weniger sicher ist nach Kremel die Meyersche Farbenreaktion, nach welcher ein Lebertran als echt zu bezeichnen ist, wenn er beim Schütteln mit $^1/_{10}$ seines Volumens Salpeterschwefelsäure (1:1) erst feurigrosa, dann rasch zitronengelb wird, indem bei anderen Tranen der Übergang entweder nicht so rein erfolgt, oder eine bräunlich violette Färbung eintritt.

Eine andere Farbenreaktion des Lebertranes ist die folgende:

Versetzt man einige auf einem Uhrglase befindliche Tropfen von Dorschlebertran mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so ergeben sich rotviolette Streifen und nach dem Umrühren eine ebensolche Färbung. Bei dunklen Tranen tritt eine amethystblaue Färbung auf, wenn man einen Tropfen davon in 2 ccm Schwefelkohlenstoff löst und mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Färbung hält durch 5 Minuten an und geht dann langsam in Rot über. Diese Reaktion wird u. a. von Carcano[1]) empfohlen, während von Gawalowski diese auch anderen Lebertranen zukommende Reaktion als unzuverlässig bezeichnet wird.

Prüft man Lebertran nach der der vorher beschriebenen Reaktion ähnlichen Hagerschen Chloroform-Schwefelsäureprobe (s. S. 50), so beobachtet man nach Salkowski, daß sich das Gemisch beim Schütteln erst violettblau, dann purpurfarben, braunrot und zuletzt tiefbraun färbt. An diesen Farbenerscheinungen sind das Cholesterin, ein Lipochrom und die Lebertranfettsäuren selbst beteiligt. Kristallisiert man das nach S. 530 aus der Seife mit Äther extrahierte Cholesterin nicht aus Alkohol um, sondern löst es direkt in Chloroform, so erhält man schon in der Kälte eine klare, goldgelbe Lösung, welche mit Schwefelsäure prachtvoll indigoblau wird und dann die Cholesterinfärbung gibt. Die blaue Färbung rührt von dem Lipochrom her.

Die Lebertranfettsäuren geben in 5—8 %iger Chloroformlösung mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure eine tiefbraunrote, schmutziggrün reflektierende Flüssigkeit. Gießt man nach einer halben Stunde das farblose Chloroform ab und fügt dann einige Tropfen Schwefelsäure mit einigen Kubikcentimetern Eisessig hinzu, so nimmt die Flüssigkeit nach 1—2 Stunden eine sehr schöne, rotviolette Färbung mit schmutziggrünem Reflex an, der sich

[1]) Boll. chim. i. farm. 1897. 641.

mehrere Tage hält. Diese Reaktion ist den Fettsäuren selbst zuzuschreiben. Ölsäure zeigt eine Andeutung davon.

Nach Unger soll offizineller Lebertran, über Salpetersäure von 1·4 spez. Gew. geschichtet, spätestens nach 5 Stunden einen weißen Albuminring geben.

Manche Verfälschungen des Lebertranes werden sich durch ein verringertes spezifisches Gewicht erkennen lassen.

Die Reichertsche Zahl guter Trane darf nach Salkowski nicht größer als 0·2 sein.

Die Jodzahl und die Maumenésche Probe werden Zusätze von nicht trocknenden Ölen erkennen lassen. Trocknende Öle zeigen sich an dem Verhalten der in dünner Schicht auf eine Glasplatte aufgestrichenen Probe, indem der Tran sich zwar rasch oxydiert, aber keinen festen Überzug gibt. Das Verhalten der Trane in der Probe von Livache ist S. 524 beschrieben.

Salkowski weist Zusätze von mindestens 20% Pflanzenöl mittels der Phytosterinprobe (S. 530) nach, indem die erhaltene Kristallmasse bei reinem Tran bei 146° C., bei verfälschtem bei 139°—140° C. schmilzt. Bei Rüböl und Cottonöl ist der Phytosteringehalt der Kristallmasse auch unter dem Mikroskope deutlich sichtbar, bei Leinöl weniger gut.

Zusätze von Spermacet enthaltenden Lebertranen erhöhen den Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen.

Robbentran kann durch die refraktometrische Untersuchung nachgewiesen werden. Nach Dowzard[1]) zeigt reiner Lebertran im Oleorefraktometer eine Ablenkung von +44 bis +45, Robbentran eine solche von +32 bis +32·5.

Zur Erkennung von Rüböl kann man die Probe verseifen, die Seifenlösung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegen und mit Äther ausschütteln. Destilliert man den Äther ab und kühlt den Rückstand auf ca. 10° C. ab, so erstarrt er zu einem Brei, welcher auf einer Tonplatte abgesaugt feste Fettsäuren liefert. War der Lebertran rein, so schmelzen diese Säuren bei 53°—54° C. und erstarren bei 49°—50° C.; bei einem Gehalt von 20% Rüböl sind die Fettsäuren nicht so körnig wie bei reinem Tran, schmelzen bei 50° C. und erstarren bei 46° C., während endlich die reinen, festen Rübölfettsäuren bei 33°—34° C. schmelzen (Salkowski).

Bestimmung des Jodgehaltes. Zu dieser Bestimmung verseift man nach Stanford[2]) 300 g Lebertran mit 60 g Ätznatron, bringt zur Trockene und verkohlt die Masse in einem

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1898. 449; Chem.-Ztg. Rep. 1898. 170.

[2]) Pharm. Journ. (3.) 14. 353.

Porzellangefäß. Der kohlige Rückstand wird mit heißem Wasser extrahiert, die Lösung auf 330 ccm gebracht und ein Zehnteil der Flüssigkeit mit 12 ccm Schwefelkohlenstoff und etwas nitroser Schwefelsäure geschüttelt, welche man durch Einleiten von aus Stärke und Salpetersäure entwickelter, salpetriger Säure in Schwefelsäure dargestellt hat. Die Flüssigkeit wird dann kolorimetrisch mit einer in gleicher Weise behandelten Jodkaliumlösung von bestimmtem Gehalt verglichen.

Andres[1]) verkohlt 3 g Lebertran mit 2 g Soda im Porzellantiegel, laugt mit kochendem Wasser aus, engt das Filtrat ein, versetzt mit 5—6 Tropfen rauchender Salpetersäure, schüttelt mit Schwefelkohlenstoff und titriert die Schwefelkohlenstofflösung mit Hyposulfit.

Nach Gorges[2]) verfährt man zur Jodbestimmung im Lebertran wie folgt:

25 g Lebertran werden mit 30 g alkoholischer Kalilauge (5 g Ätzkali und 25 g Alkohol) unter Zusatz von 25 g Kalisalpeter am Wasserbade verseift und die Seife am Sandbade getrocknet. Hierauf wird in der Muffel verascht, wobei bis zu dunkler Rotglut erhitzt werden muß, damit die Asche weiß wird. Die wäßrige Lösung der Asche wird bis zur schwach sauren Reaktion mit verdünnter Essigsäure versetzt, 5 ccm Ammonpersulfatlösung (1 : 20) zugefügt, das abgeschiedene Jod mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und mit $^1/_{10}n$-Hyposulfitlösung titriert.

Durch Schütteln mit Wasser oder Alkohol kann man dem Lebertran kein Jod entziehen, daher kann man Trane zum Nachweise von absichtlich zugesetztem Jodkalium mit Alkohol extrahieren und den beim Abdunsten verbleibenden Rückstand auf Jod prüfen.

Zum Nachweise von Lebertran in anderen Fetten ist nach Salkowski die oben beschriebene Schwefelsäureprobe geeignet, weil sich nur noch im Palmöl und spurenweise im Cottonöl ein Farbstoff findet, welcher in Chloroformlösung die Blaufärbung gibt und weil kein Pflanzenöl diese Reaktion der Fettsäuren mit Schwefelsäure und Eisessig zeigt. Nur bei Leinöl und Palmöl findet sich eine schwache Andeutung. Bemerkt sei hier jedoch, daß andere Lebertrane sich bei dieser Reaktion dem Dorschlebertrane ähnlich verhalten.

Neben dem gewöhnlichen, gelben oder weißen Lebertrane finden in der Medizin auch sogenannte „medizinische Trane“,

---

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 1889. 106.
[2]) Chem.-Ztg. Rep. 1896. 64; nach Journ. Pharm. Chim. 1896. Sér. 16. 228.

das sind Trane, welche Zusätze enthalten, wie z. B. Oleum jecoris ferratum (Eisentran), Oleum jecoris jodatum (Jodtran), Oleum jecoris ferro-jodatum (Jodeisentran), ferner Phosphorlebertrane (welche kleine Mengen gelben Phosphors gelöst enthalten) Anwendung.

Um dem Lebertrane den oft kratzenden Geschmack zu nehmen, wird er nach einem Patente der Chem. Fabrik in Helfenberg[1]) (vorm. E. Dieterich) unter Abkühlung und Druck mit Kohlensäure gesättigt. Solcher Lebertran ist brausend und besitzt einen rein öligen Geschmack.

10. Seyfischtran.[2])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·925—0·927 (Kremel).

Verseifungszahl: 177—181 (Kremel).

Jodzahl: 123—137 (Kremel).[3])

Dieser Lebertran stammt von Gadus merlangus. Kremel fand bei fünf untersuchten Proben den Gehalt an festen Fettsäuren zwischen 70 und 75·3%, den Gehalt an flüssigen Fettsäuren zwischen 19·04 und 21·34% und die Säurezahl zwischen 1·23 und 1·68 schwankend. Der Schmelzpunkt der fetten Fettsäuren wurde bei drei untersuchten Proben zwischen 52° und 56° C. gefunden.

Beim Zutropfen von rauchender Salpetersäure zu Seyfischtran tritt an der Einlaufstelle eine intensiv blaue Färbung auf, welche beim Umrühren in Braun übergeht. Nach 2—3 Stunden tritt Gelbfärbung ein.

11. Haifischlebertran.[4])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9158 (Eitner).

Hehnersche Zahl: 97·26 (Fahrion).

Verseifungszahl: 157·2 (Eitner).

Jodzahl: 90·2? (Eitner), 138·6 (Fahrion).

Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe: 90° C. (Allen).

Säurezahl der unlöslichen Fettsäuren: 175·1 (Fahrion).

Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren: 305·1 (Fahrion).

---

[1]) D. R.-P. No. 109446 vom 26. Juli 1899.

[2]) Pharm. Centralh. 25. 337.

[3]) Diese Jodzahlen sind zu niedrig, da sie nach der urspr. v. Hüblschen Vorschrift ermittelt sind.

[4]) Eitner, Der Gerber 1893. 257. — Fahrion, Chem.-Ztg. 1899. 161.

Eine von Fahrion untersuchte hellgelbe Probe dieses von Carcharius glaucus stammenden Tranes besaß eine Säurezahl 8·2. Der Gehalt dieser Probe an unverseifbaren Bestandteilen betrug 1·68 %, der Gehalt an Oxyfettsäuren 0·18 %. Eine von Hehner und Mitchell[1]) untersuchte Probe lieferte beim Bromieren 22 % unlösliches Bromprodukt.

12. Eishailebertran.

Dieser von Scymnus borealis stammende Tran gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine blauviolette Färbung. Die Reaktion wird in der Weise ausgeführt, daß einige Tropfen des Tranes auf ein Uhrglas gebracht und vom Rande her ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugefügt wird. Bei dunklen Tranen ist es zweckmäßig, zur Reaktion eine Lösung der Probe in Schwefelkohlenstoff zu benützen.

Ein Haakjärringstran von der Haiart Squalus glacialis wurde von Bull untersucht. Er besaß eine Verseifungszahl 148·5 und eine Säurezahl 3·6.

Eine von Fahrion[2]) untersuchte, rot gefärbte Probe von Isländertran (wahrscheinlich von verschiedenen Fischen stammend) ergab folgende Analysenresultate:

Hehnersche Zahl: 95·84.

Jodzahl: 160·8.

Säurezahl der unlöslichen Fettsäuren: 181.

Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren: 289·4.

Die Säurezahl dieser Probe wurde zu 46·4, der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen zu 1·68 % und der Gehalt an Oxyfettsäuren zu 0·63 % gefunden.

13. Thunfischtran.[3])

Hehnersche Zahl: 95·79 (Fahrion).

Jodzahl: 155·9 (Fahrion).

Säurezahl der Fettsäuren: 177 (Fahrion).

Acetylzahl der Fettsäuren: 22·6—28·6 (Weiß).

Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren: 290 (Fahrion).

---

[1]) The Analyst 1898. 310.

[2]) Chem.-Ztg. 1899. 161.

[3]) ibid. 1899. 161.

Eine dunkelbraun gefärbte Probe dieses Tranes von Thynnus vulgaris besaß nach Fahrion eine Säurezahl 34·6, einen Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen von 1 % und einen Gehalt an Oxyfettsäuren von 3·11 %.

Wenig untersucht sind u. a. noch der Rochentran von Raja clavata (batis), der Zitterrochentran von Torpedo marmarata und der Mondfischtran von Orthagoriscus mola.

b) Flüssige Wachse.

Die flüssigen Wachse unterscheiden sich von denjenigen Tranen, welche Ester von Wachsalkoholen enthalten, dadurch, daß sie entweder nur aus solchen Estern bestehen, oder zum mindesten einen höheren Prozentsatz derselben enthalten.

1. Spermacetiöl.[1])

Walratöl. — Oleum Cetacei. — Huile de Cachelot, de Spermaceti. — Sperm oil.

Spezifisches Gewicht	Reichertsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe	Refraktometeranzeige
Bei 15·5° C.: 0·875—0·884 (Allen), 0·875—0·890 (Lobry de Bruyn). Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·833 (Allen).	1·3 (Allen)	123—147 Im Mittel: 132 (Deering) 132·5 (Thomson u. Ballantyne) 117 (Holde)	84 (Archbutt) 81·3 (Thomson u. Ballantyne)	51° C. (Archbutt) 45°—47° C. (Allen)	Im Oleorefraktometer: —12 bis —17·5 (Jean)

Fettsäuren.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Jodzahl	Mittleres Molekulargewicht
Bei 15·5° C.: 0·899 (Allen)	13·3° C. (Williams)	88·1 (Williams)	305 (Williams) 281—294 (Allen)

Spermacetiöl wird aus dem Tran des Pottwals, Physeter macrocephalus, gewonnen. Derselbe scheidet beim Stehen in der

---

[1]) Allen, Commercial Organic Analysis 1886.

Kälte einen festen Anteil, den Walrat (s. dort) ab, welcher von dem flüssigen Spermacetiöl abfiltriert wird.

Das Öl ist hellgelb, dünnflüssig und in seinen besseren Sorten fast geruchlos. Es besteht zum größten Teil aus Estern einatomiger Fettalkohole, mit einer Säure aus der Ölsäurereihe, welche Hofstätter[1]) für Physetölsäure hält. Daneben hat Hofstätter kleine Mengen Valeriansäure und Glycerin gefunden. Nach Allen sind jedoch nur Spuren von Glycerin vorhanden.

Nach Lewkowitsch[2]) enthält Spermacetiöl ca. 25 % primärer Alkohole. Allen gibt den Gehalt des Spermacetiöles an Alkoholen mit 35 % und den der Fettsäuren mit 60—65 % an.

Die Alkohole sind nach den Untersuchungen von Lewkowitsch ungesättigter Natur. Ihre Jodzahlen schwanken zwischen 46·48 und 84·90 und die Verseifungszahlen ihrer Acetylprodukte zwischen 161·4 and 190·2.

Der Gehalt an freien Fettsäuren ist im Spermacetiöl ein sehr geringer, 0·11—0·42 % (Deering).

Für die Prüfung des Spermacetiöles auf seine Reinheit sind maßgebend:

Das auffallend niedrige spezifische Gewicht, welches alle Zusätze mit Ausnahme anderer flüssiger Wachse und der Mineralöle zu entdecken gestattet.

Die niedrige Verseifungszahl, welche durch Zusatz fetter Öle erhöht, durch Mineralöle erniedrigt wird.

Gleichzeitige Zusätze von fettem Öl oder Tran und Mineralöl, wie solche von Lobry de Bruyn[3]) konstatiert worden sind, können jedoch eine normale Verseifungszahl bedingen. In solchen Fällen wird die Ermittlung des Prozentsatzes an Unverseifbarem und die Acetylzahl und Jodzahl des Unverseifbaren Klarheit schaffen. Die Löslichkeit des unverseifbaren Anteiles in Alkohol wird ferner um so geringer sein, je größer die zugesetzte Mineralölmenge war.

Zur Prüfung des unverseifbaren Anteiles werden 5 g Öl mit 25 ccm alkoholischer Natronlauge gekocht, mit Wasser verdünnt, mit Petroläther ausgeschüttelt, abdestilliert und der Rückstand gewogen und mit dem $2^1/_2$ fachen Volumen Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang gekocht. Auch das Mineralöl löst sich beim Kochen im Essigsäureanhydrid ganz auf, scheidet sich jedoch beim Abkühlen fast völlig wieder ab. Aus der Lösung der Acetylprodukte der Alkohole im Essigsäureanhydrid scheiden sich durch Erwärmen mit Wasser die Acetylprodukte der Alkohole ab.

[1]) Liebigs Ann. 91. 177.
[2]) Chem.-Ztg. 1893. 1453.
[3]) ibid. 1893. 1453.

Die Glycerinbestimmung nach Benedikt und Zsigmondy kann zur quantitativen Bestimmung eines Zusatzes fetter Öle dienen; der Gehalt an letzterem läßt sich näherungsweise durch Multiplikation des Glyceringehaltes mit 10 berechnen.

Konzentrierte Schwefelsäure färbt braun, beim Umrühren wird die Farbe dunkler und violettstichig. Haifischlebertran, der als Verfälschung dient, wird erst violett, beim Umrühren rot bis rotbraun.

Spermacetiöl ist bei gewöhnlicher Temperatur dünnflüssiger als alle fetten Öle, seine Viskosität nimmt aber bei höherer Temperatur beträchtlich weniger ab. Allen fand z. B. die Ausflußzeiten bei 15·5° C., 50° C. und 100° C. für Spermacetiöl zu 80, 47 und 38, für Rüböl zu 261, 80 und 45 Sekunden.

Spermacetiöl ist, da es schwer ranzig wird und nicht verharzt, ein sehr geschätztes Spindelöl.

2. Döglingtran.

Döglingsöl, Entenwalöl. — Oleum Physeteris. — Huile de l'hyperoodon. — Arctic sperm oil. Bottlenose oil.

Spezifisches Gewicht	Reichertsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe
Bei 15°C.: 0·880 (Goldberg), 0·8808 (Allen), 0·8799 (Thomson u. Ballantyne). Bei 98°—99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8274 (Allen).	1·4 (Allen)	126 (Allen) 123—134 (Archbutt) 130·4 (Thomson u. Ballantyne) 121·5 (Bull)	80·4 (Archbutt) 82·1 (Thomson u. Ballantyne) 80—85 (Winnem)	42° C. (Archbutt) 41°—47° C. (Allen)

Das Döglingsöl[1]) oder der Döglingstran kommt vom Entenwal, Hyperoodon rostratus, und von Hyperoodon diodon, Lacepède. Der Entenwal (Bottlenose) wird im Nordeismeer viel gefangen. Der Tran wird in Kochkesseln, welche sich auf den Fangschiffen befinden, meist sofort ausgekocht. Das so gewonnene „Süßöl" ist hell gefärbt und besitzt angenehmen Geruch. Das feste Wachs (Spermacet) wird aus der Handelsware soweit als möglich entfernt. Schottische Öle enthalten davon nur sehr wenig,

1) Goldberg, Chem.-Ztg. Rep. 1890. 295.

norwegische Öle mehr. Der nicht sofort ausgeschmolzene Speck liefert einen roten, nach Fäkalien riechenden Tran, da er im Sommer eine Art Gärung durchmacht. Dieser dunkle Tran wird in eisernen, flachen Kesseln der Sonne ausgesetzt, wo er ausbleicht. Der Geruch dieses Tranes bleibt jedoch schlecht und ist schwer zu entfernen. Auch dieses Öl enthält viel Spermacet, welches sich nur schwierig vollständig entfernen läßt.

Bei 5° C. wird das Döglingsöl dickflüssig. In seinen Eigenschaften steht es dem Spermacetiöle äußerst nahe.

Es soll nach Scharling hauptsächlich aus dem Dodekatyläther der Döglingsäure bestehen, was jedoch noch der Bestätigung bedarf. Goldberg hat die Gegenwart des Palmitinsäurecetylesters im Döglingsöl konstatiert; derselbe scheidet sich beim Abkühlen aus dem Öle aus.

Nach Goldberg lösen 100 Teile kochenden Alkohols (spez. Gew. 0·812) 0·40 Teile des Öles.

Die Säurezahl fand Winnem[1]) für Süßöl zu 0·5—1, für gebleichtes Öl zu 2·5—3. Eine von Bull[2]) untersuchte Probe besaß die Säurezahl 3·4. Den Glyceringehalt dieser Probe fand Bull zu 1·75%.

Das Döglingsöl, welches auch unter dem Namen „Arktisches Spermacetiöl" in den Handel kommt, wird als Verfälschungsmittel für Spermacetiöl vielfach benützt; es eignet sich nach Goldberg und Boeck insbesondere für medizinische Zwecke.[3])

B. Feste Fette.

I. Pflanzenfette.

1. Palmöl.

Palmfett, Palmbutter. — Oleum Palmae. — Beurre, Huile de palme. — Palm oil.

Dieses Fett wird aus dem Fruchtfleische der Ölpalme, Elaeis guineensis oder melanococca (Familie der Palmen), welche in Afrika heimisch ist, aber auch in Amerika gepflegt wird, ferner von Astrocaryum vulgare und Astrocaryum acaule, Pflanzen, welche in Guyana vorkommen, in sehr einfacher Weise gewonnen. Die reifen Früchte werden zerschnitten und in Haufen durch einen Monat hindurch einem Gärungsprozeß überlassen und hierauf in

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 199.
[2]) Chem.-Ztg. 1900. 845.
[3]) Chem.-Ztg. Rep. 1894. 123 nach Apoth.-Ztg. 1894. 9. 313.

Palmöl.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Hehnersche Zahl	Reichertsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Brechungsexponent
Bei 15° C.: 0·945 (Schädler), 0·947 (Marpmann). Bei 18° C.: 0·946 (Stilurell). Bei 50° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8930, bei 98° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8586 (Allen). Bei 100° C.: 0·8600 (Thörner)	Je nach Alter und Herkunft des Fettes: 30°—42·5° C. (Winnem) 36°—37° C. (Thörner) 32° C. (Marpmann)	95·6 (Hehner)	0·5 (Medicus u. Scheerer)	202·0—202·5 (Valenta) 196·3 (Moore) 201—202 (Thörner)	51·5 (v. Hübl) 51·0—52·4 (Wilson) 51·5 (Thörner)	Bei 60° C.: 1·4510 (Thörner)

Fettsäuren.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl
Bei 98°—99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8369 (Allen). Bei 100° C. (Wasser von 100° C. = 1): 0·8701 (Archbutt).	47·75° C. (Valenta) 47·8° C. (v. Hübl) 50° C. (Allen) 47°—48° C. (Thörner)	43° C. (Valenta) 42·7° C. (v. Hübl) 45·5° C. (Allen) Durchschnittlich 44·13° C., meist 44·5°—45·0° C., selten 39°—41° C. od. 44·5°—46·2° C. (De Schepper u. Geitel) 42°—43° C. (Thörner)	206·5—207·3 (Valenta) 204 (Thörner)	273 (Tate) 270 (Allen) 263 (Williams) 270 (Marpmann)	53·4 (Williams) 53·3 (Thörner)

großen Kesseln mit Wasser erhitzt. Das Fruchtfleisch wird dann von den Kernen getrennt, zerquetscht und neuerdings mit Wasser gekocht; das Palmöl sammelt sich auf der Oberfläche in geschmolzenem Zustande und wird abgeschöpft.

Frisch gepreßt ist es von butterartiger Konsistenz, dunkel- bis orangegelb, schmeckt süßlich und riecht schwach nach Veilchenwurz.

Sehr charakteristisch ist der große Gehalt an freien Fettsäuren, welcher schon in frischem Palmöl 12 % betragen kann, während in ganz altem der Zerfall in Fettsäuren und Glycerin ein vollständiger sein kann. Nördlinger fand in einer älteren Ölprobe 50·82 % freier Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet, und aus der nachstehend angeführten Tabelle über die Zusammensetzung verschiedener Palmöle von Duclos[1]) ist aus dem niedrigen Glyceringehalte vieler Proben ersichtlich, daß der Gehalt an freien Fettsäuren häufig noch ein höherer ist. Das Glycerin scheidet sich beim Zerfall des Palmöles zum größten Teile als solches aus und kann durch Abgießen oder Ausziehen mit Wasser gewonnen werden.

Die Hauptbestandteile des Palmöles sind freie Palmitinsäure, Palmitin und Oleïn. Außerdem enthalten die Fettsäuren nach Hazura und Grüßner eine kleine Menge Linolsäure und nach Nördlinger[2]) neben Palmitinsäure etwa 1 % Stearinsäure und 1 % Heptadecylsäure $C_{17}H_{34}O_2$.

Charakteristisch ist der verhältnismäßig große Gehalt an einem Lipochrom, welches die unten beschriebenen Farbenreaktionen bedingt. An der Luft bleicht der Farbstoff bald aus, durch Verseifen wird er nicht zerstört, so daß frisches Öl eine gelbe Seife gibt, welche auch noch den Geruch des Palmöls zeigt

I. Longsdon Garle und C. Charlewood Frye[3]) haben auf ein Verfahren, Palmöl durch Einblasen von ozonisierter Luft in der Wärme zu entfärben, ein englisches Patent erhalten.

Herkunft	Glycerin Proz.	Titer der Fettsäuren	Verunreinigung und Feuchtigkeit Proz.
Lagos	8·85—9·50	44·15	0·90
Whidah	8·0—8·3	43·30	0·50—1·15
Congo	1·0	46·40	1·60
Benin	7·40	43·90	1·70
Grand Popo	7·15	43·00	1·35—2·50
Half Jack	8·25	40·20	2·10

[1]) Courtier assermenté, Paris; nach Marazza-Mangold, Stearinindustrie, Weimar 1896. 162.

[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 19.

[3]) Englisches Patent No. 28682.

Herkunft	Glycerin Proz.	Titer der Fettsäuren	Verunreinigung und Feuchtigkeit Proz.
Cameroon	8·60	44·05	2·40
Loanda	8·0	44·50	2·50
Grand Bassam	8·0	41·0	2·50
Old Calabar	8·65	43·90	2·56
Niger	5·0—5·8	44·35	2·80
Petit Popo	8·0	43·70	2·90
Accra	6·55	43·50	2·41—6·0
Brass	6·0	43·80	2·70—4·40
Addah	7·90	43·65—44	3·18
Rio Pongo	8·0	43·0	3·41
Aghweye Anaboe	6·0	44·0	3·43
Sherboro	7·10—8·0	42·7	3·50
Quittah	7·50	43·0	3·60
New Calabar	5·0—6·7	44·65	3·94
Bonny e Opo	8·45	44·50	4·30
Danve e Dress	8·0	40·0	4·50
Winnebah	3·0—6·0	43·5	5·0
Lahoo	7·40	40·2	5·6
Appam	4·0	43·6	5·0—6·0
Sierra Leone	7·0	43·1	6·3
Fernando Po	6·0	44·5	6·0—8·0
Saltpond	2·50	44·2	7·1—17·0
Dixcove	5·0	42·5	9·0
Monrovia	6·10	41·4	12·7

Der Farbstoff des Palmöls ist die Ursache einer Anzahl von Farbenreaktionen.

Schwefelsäure färbt blaugrün.

Bei der Chloroform-Schwefelsäureprobe (s. Dorschlebertran S. 729 und Cholesterin S. 50) färbt sich der nach S. 530 erhaltene Ätherextrakt blau.

Chlorzink gibt mit dem geschmolzenen Fette beim Umrühren eine dunkelgrasgrüne Färbung.

Salpetersaures Quecksilberoxyd färbt zeisiggelb, dann hellgrün, zuletzt lichtstrohgelb.

Palmöl wird in sehr großen Mengen in der Seifen- und Kerzenfabrikation verwendet und nach dem Erstarrungspunkte der Fettsäuren bewertet. Außerdem siehe über die Wertbestimmung des Palmöles S. 296ff.

Analysen von verschiedenen Palmölsorten sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt. Eine zweite Zusammenstellung solcher Analysen rührt von Y. de Schepper und Geitel[1]) her.

2. Palmkernöl.

Huile de palmiste. — Palm nut oil.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer	Brechungsexponent
Bei 15° C.: 0·952 (Schädler), 0·955 (Marpmann). Bei 40° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·9119 (Allen). Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8731 (Allen). Bei 100° C.: 0·867 (Thörner).	23°—28° C. (Valenta) 25°—26° C. Altes Öl: 27°—28° C. (Schädler) 25°—26° C. (Thörner) 26° C. (Marpmann)	20·5° (Schädler)	4·8 (Allen) 5·6 (Ulzer) 4·9 (Pastrovich)	247·6 (Valenta) 246—250 (Thörner) 249 (Ulzer) 241·4 (Pastrovich)	10·3—17·5 (Valenta) 13—14 (Thörner) 12·3 (Beckurts u. Seiler) 14·2 (Ulzer) 15·7 (Pastrovich)	Bei 40° C.: 36·5 (Beckurts u. Seiler)	Bei 60° C.: 1·4431 (Thörner)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Mittleres Molekulargewicht	Brechungsexponent
25°—28·5° C. (Valenta) 20·7° C. (Thörner)	24·6° C. (Pastrovich)	258—265 (Valenta) 264 (Thörner)	12·07 (Morawski u. Demski) 13·4—13·6 (Valenta) 12 (Thörner)	211 (Valenta) 211 (Marpmann) 221 (Pastrovich)	Bei 60° C.: 1·4310 (Thörner)

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 245. 295.

Das Palmkernöl wird aus den Samen der das Palmöl liefernden Palmen gewonnen. Die Palmkerne enthalten nach Nördlinger[1]) 43—55 % Fett, welches durch Pressen oder Extraktion gewonnen wird. Es ist je nach seiner Gewinnungsmethode weiß oder gelblich, von angenehmem Geruch und Geschmack. In frischem Zustande enthält es keine freien Fettsäuren, es wird aber leicht ranzig.

Salkowski fand den auf Ölsäure berechneten Säuregehalt von 2 Palmkernölproben zu 13·39 und 13·26 %. Nördlinger fand in 27 Sorten gepreßten Öls 3·30—17·65, im Mittel 6·95 %, in 10 Sorten extrahierten Öls 4·17—11·42, im Mittel 8·49 % und Pastrovich fand in einer Probe extrahierten Öls 9·5 % freier Fettsäuren. Nach Valenta steigt der Fettsäuregehalt in altem Öl bis zu 58 %.

Nach Oudemanns[2]) enthält das Palmkernöl ca. 26·6 % Triolein, 33·0 % Triglyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure und 44·4 % Triglyceride der Laurinsäure, Caprinsäure, Caprylsäure und Capronsäure.[3])

Palmkernöl nähert sich in seinen Eigenschaften sehr dem Kokosfett, besitzt wie dieses eine sehr hohe Verseifungszahl und findet dieselben Verwendungen.

Hauptsächlich wird es zur Herstellung von Seifen verwendet, welche von Kokosölseifen nicht zu unterscheiden sind. Feine Sorten werden aber auch neben Kokosnußöl bei der Fabrikation der Pflanzenbutter verwendet. Die letztere Verwendungsart wurde von einer Seite bezweifelt.

3. Kokosöl.

Kokosnußöl, Kokosbutter. — Oleum Cocois. — Huile, Beurre de coco. — Cocoanut oil.

Das Kokosnußfett ist das Fett der Fruchtkerne (Koprah) von Cocos nucifera, der Kokospalme und von C. butyracea. Am besten ist das Kochinöl, dann kommt das Ceylonöl und zuletzt das indische Öl. In Deutschland wird Kokosöl in Bremen, Magdeburg und Groß Gerau gepreßt. In Frankreich ist die Zentrale des Kokosölhandels und der Fabrikation Marseille. Das kalt gepreßte Öl schmilzt schon unterhalb 20° C. und erstarrt bei 15° C. Das warmgepreßte Öl besitzt einen bedeutend höheren Schmelzpunkt. Die erste Pressung gibt ein gelbliches Öl, welches mit Knochenkohle oder mit Walkererde gebleicht werden kann. Im Jahre 1880 wurden von Jeserich und Meinert die ersten Versuche,

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 19.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 11. 393.
[3]) Vergl. auch Valenta, Zeitschr. f. ang. Chem. 1889. 334.

Kokosöl.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Reichertsche Zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer	Brechungsexponent
Bei 18° C.: 0·9250 (Stilurell).	20°—28° C. (Allen)	16°—20·5° C. (Allen)	83·75 (Jean)	(2·5 g Fett): 3·7 (Reichert)	7·5 (Thörner)	257·3—268·4 Mittel 261·3 (Valenta)	8·9 (v. Hübl)	Bei 40° C.: 35·5 (Mansfeld)	Bei 60° C.: 1·4410 (Thörner)
Bei 40° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·9115 (Allen).	24·5° C. (Winnem)	14°—20° C. (De Negri u. Fabris)		3·5—3·7 (Allen)	3—7 (De Negri u. Fabris)	250·3 gewaschen 246·2 (Moore)	8·97—9·35 (Wilson)	33·5 (Beckurts u. Seiler)	
Bei 99° C. (bez. auf Wasser von 15·5° C.): 0·8736 (Allen).	23°—28° C. (De Negri u. Fabris)	15·7° und 19·5° C. (Valenta)			7·5—8·5 (Ulzer)	253·4—262·0 (De Negri u. Fabris)	8·0—8·6 (De Negri u. Fabris)		
Bei 100° C.: 0·8700 (Thörner).	23°—24° C. (Thörner)	22°—23° C. (Thörner)			7·8 (Pastrovich)	255—260 (Thörner)	9 (Beckurts u. Seiler)		
Bei 100° C. (bez. auf Wasser von 15° C.): 0·863 (Allen).	26·2°—26·4° C. (Filsinger)					254—263·5 (Ulzer)	9—9·5 (Thörner)		
	23°—24° C. (Thörner)					257·4 (Pastrovich)	8·4—9·2 (Ulzer)		
	26·5° C. (Marpmann)						8 (Pastrovich)		

Fettsäuren (unlöslich).

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren
Bei 98° bis 99° C. (Wasser v. 15·5° C. = 1): 0·8354 (Allen)	24·6° C. (v. Hübl)	20·4° C. (v. Hübl)	258 (Thörner)	196—204 (Alder Wright)	8·39—8·79 (Morawski u. Demski)	54·0 (Wallenstein u. Finck)
	24·7° C. (Valenta)	19·0°—21·8° C. (Valenta)		201 (Williams)	9·3 (Williams)	
	24·25°—27° C. (De Negri u. Fabris)	16°—18° C. (De Negri u. Fabris)		203 (Marpmann)	8·5—9·0 (Thörner)	
	24°—25° C. (Thörner)	20° C. (Thörner)			8·3 (Pastrovich)	
		22·4°—23° C. (Pastrovich)				

Kokosöl zu reinigen und als Speisefett zu verwenden, unternommen.

Das rohe Öl enthält neben flüchtigen Fettsäuren eine kleine Menge eines stark riechenden, wahrscheinlich durch Oxydation der Glyceride der niederen Fettsäuren (?) entstandenen Körpers, Farbstoff und ein Alkaloid, welches dem Öl einen bitteren Geschmack verleiht.[1] Die Reinigung zerfällt in das „Entsäuern" und das „Desodorisieren", welch letzteres mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf vorgenommen wird.

Nach einem anderen Verfahren entfernt man zuerst das Alkaloid durch Behandlung des Öles, mit, mit etwas Schwefelsäure angesäuertem, Wasser unter 100° C. Hierauf folgt die Entfernung der freien Fettsäuren und des Farbstoffes durch trockenen, fein gepulverten Ätzkalk, welcher selbst über 100° C. keine Verseifung des Neutralfettes bewirken soll. Nachdem die Kalkseife abgepreßt worden war, wird mit 2 $^0/_0$iger Alkalikarbonatlösung bei 100° C. behandelt, bis der Riechstoff entfernt ist und zuletzt mit reinem Wasser gewaschen.

Zur Herstellung von gereinigtem Kokosfett, welches als Speisefett Verwendung finden soll, werden nur Öle der ersten Pressung verwendet. Die gereinigten Fette kommen unter den Namen „Mannheimer Kokosbutter", „Pflanzenbuter", „Laktine", „Vegetalin", „Palmin", „Laureol", „Kunerol" etc. in den Handel. Manche dieser Fette (wie z. B. das Kunerol) enthalten nur die leichter schmelzbaren Bestandteile des Kokosfettes, das „Kokosmargarin".

[1]) Les corps gras industriels.

Im Gegensatze zu dem rohen Kokosfette, welches einen unangenehmen, scharfen, kratzenden Geschmack besitzt, sind die gereinigten Fette fast säurefrei und geschmacklos, oder sie haben nach Ambühl[1]) einen schwachen, an Nußkerne erinnernden Geschmack. Sie sind meist rein weiß und durchscheinend oder körnig.

Das Kokosfett unterscheidet sich von allen anderen, häufiger verwendeten, festen Fetten, mit Ausnahme des Palmkernöls, durch seine ganz abweichende, chemische Zusammensetzung, indem es einen ungewöhnlich großen Gehalt an Triglyceriden der Myristinsäure und Laurinsäure aufweist. Es enthält ferner Trioleïn und die Triglyceride der Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure.

Flückiger[2]) hat die Gegenwart der Ölsäure im Kokosöl angezweifelt, der Verfasser hat jedoch durch Oxydation der flüssigen Fettsäuren mit Permanganat in alkalischer Lösung Dioxystearinsäure erhalten, wodurch die Gegenwart der Ölsäure nachgewiesen erscheint. Der Gehalt der Kokosfettsäuren an Myristinsäure ist im Gegensatze zu den Angaben Göreys[3]) ein beträchtlicher (Ulzer).[4]) Das Vorkommen von Tripalmitin im Kokosfette ist zweifelhaft.

Eine von dem Verfasser untersuchte Probe von gereinigtem Kokosöl (Palmin) enthielt 2·32 % Triglyceride leicht flüchtiger Fettsäuren (hauptsächlich der Capron- und Caprylsäure), und ca. 10·45 % Trioleïn, während der Rest der Hauptmasse nach aus Trilaurin und Trimyristin bestand, neben welchen Glyceriden auch noch etwas Caprinsäureglycerid zugegen war. Das mittlere Molekulargewicht wurde für die bei Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl abdestillierten, leichtflüchtigen Fettsäuren zu 123·3 und die Menge dieser Fettsäuren zu 2·09 % gefunden. Eine von dem Verfasser untersuchte Probe von Kunerol ergab für die leichtflüchtigen Fettsäuren (welche bei der Reichert-Meißlschen Zahl abdestillirt werden) ein mittleres Molekulargewicht von 121·5. Die Menge der leichtflüchtigen Fettsäuren betrug für diese Probe 2·02 %.

Farnsteiner[5]) gibt die leichtflüchtigen Fettsäuren einer Probe von Laureol zu 2·07 % und deren mittleres Molekulargewicht zu 156·8 an

Salkowski fand den auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren in einer Probe zu 2·96 % und Pastrovich fand

---

[1]) Pharm. Centralh. 1887. 281.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1894. 571.
[3]) Liebigs Annalen 66. 315.
[4]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 11.
[5]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 195.

in einer Probe 4·75 % freier Fettsäuren. Das gereinigte Fett enthält keine freien Fettsäuren oder nur Spuren von solchen.

Das Kokosnußfett besitzt eine ungewöhnlich hohe Verseifungszahl, durch welche es von allen anderen Fetten mit Ausnahme des Palmkernöles leicht unterschieden werden kann.

Das spezifische Gewicht ist größer als das der meisten anderen Fette. Ferner zeichnet es sich ähnlich der Kakaobutter durch seine verhältnismäßig große Löslichkeit in Alkohol aus, indem es bei 60° C. schon von zwei Teilen 90%igem Alkohol aufgenommen wird.

Es läßt sich durch Kochen mit verdünnten Laugen nicht verseifen, dagegen verseift es sich mit starken Laugen unter mäßiger Erwärmung (kalte Verseifung). Die Seifen lassen sich nur mit einem sehr großen Überschuß von Kochsalz aussalzen und bilden dann eine sehr harte, feste Masse.

Die Kokosbutter wird nicht nur für sich allein als Speisefett verwendet, sondern bildet auch einen häufigen Bestandteil gemischter Speisefette. Die Konstanten geben die besten Aufschlüsse bei der Untersuchung derartiger Mischungen, indem sich jeder Zusatz (ausgenommen ein solcher von Palmkernöl) durch die erhöhte Verseifungszahl und die erniedrigte Jodzahl verrät.

Zur Unterscheidung reiner Kokosbutter von Gemischen mit animalischen Fetten kann außerdem auch die Löslichkeit in Alkohol und die Reichert-Meißlsche Zahl benützt werden. Fresenius fand den Schmelzpunkt einer Probe von Kokosölspeisefett zu 26·5° C., den Erstarrungspunkt zu 19·5° C., den Schmelzpunkt der Fettsäuren zu 25·25° C. und den Erstarrungspunkt der Fettsäuren zu 19·0° C., Ambühl gibt den Schmelzpunkt eines solchen Fettes zu 24° bis 25° C. an.

Herz fand das spezifische Gewicht eines Kokosspeisefettes im Vergleiche zu Butterfett und Margarin bei 35° C. wie folgt:

Kokosfett: 0·9124,
Butterfett: 0·9121,
Margarin: 0·9017.

Der Verfasser fand die Konstanten zweier Kokosspeisefette wie folgt:

	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Palmin . .	8·5	259·9	9·1
Kunerol . .	8·3	258·8	9·2

Die Verdaulichkeit der Kokosbutter ist nach Lührig[1]) dieselbe wie die des Butterfettes und der Margarine.

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 622.

Außer zu Genußzwecken wird Kokosöl hauptsächlich in der Seifenfabrikation verwendet, und zuweilen auch durch Pressen in „Oleïn" und „Stearin" getrennt. Eine Probe des ersteren zeigte nach Allen[1]) eine Reichertsche Zahl von 5·6, eine des letzteren eine solche von 3·1. Der Erstarrungspunkt lag beim „Oleïn" zwischen 4° und 8° C., beim „Stearin" zwischen 21·5° und 26° C.

Das Kokosfett bildet ein beliebtes Mittel zur Verfälschung von Kakaobutter.[2])

4. Gewürzbuschöl.[3])

Fieberbuschöl.

Schmelzpunkt: 26° C.

Reichert-Meißlsche Zahl: 1·3.

Verseifungszahl: 284·4.

Aus den Samen des in den vereinigten Staaten häufig vorkommenden Gewürzbusches oder Fieberbusches Lindera Benzoin resp. Benzoin odoriferum oder Laurus Benzoïn werden durch Pressen und Extrahieren ca. 45·6% eines gelb gefärbten Fettes von ziemlich kristallinischer Beschaffenheit gewonnen, welches leicht in Alkohol, Benzin und Aceton, schwieriger in Methylalkohol löslich ist. Dieses Fett besteht nach C. E. Caspari aus den Glyceriden der Caprin-, Laurin- und Ölsäure.

Bemerkt sei, daß das Öl der Beeren ca. 4% eines kampferartig riechenden, ätherischen Öles enthält.

5. Kakaobutter.

Kakaoöl. — Beurre de cacao. — Cacao butter. — Burro di cacao.

Dieses Fett wird aus den Samen von Theobroma Cacao, dem Kakaobaume, gewonnen. Es ist gelblichweiß, nach längerem Liegen gelb, ziemlich hart und hat einen angenehmen Geschmack und Geruch. Es enthält neben Stearin, Palmitin, Laurin[4]) auch die Glyceride der Arachinsäure[5]), Linolsäure[6]), ferner Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure; Kingzett[7]) glaubte außerdem noch Theobrominsäure in der Kakaobutter gefunden zu haben, Graf[8]) hat jedoch die Abwesenheit dieser Säure konstatiert.

---

[1]) Commerc. Org. Analysis 137.

[2]) Mayenburg, Chem.-Ztg. Rep. 1894. 158; Pharm. Ztg. 1894. 39. 390.

[3]) C. E. Caspari, Oil, Paint and Drug Rep. 1902.

[4]) Nach Traub (Wagners Jahresbericht 1893. 1159) ist die Gegenwart der Laurinsäure in der Kakaobutter zweifelhaft.

[5]) Specht u. Gößmann, Liebigs Annalen 90. 126; Traub, Wagners Jahresbericht 1893. 1159.

[6]) Benedikt u. Hazura, Monatshefte f. Chem. 1889. 353.

[7]) Chevalier u. Baudrimont, Dictionnaire des altérations 195.

[8]) Arch. Pharm. 1888. 26. 830.

Kakaobutter.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Reichertsche Zahl	Jodzahl	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer	Brechungsexponent	Kritische Lösungstemperatur nach Crismer
Bei 15° C., frisch: 0·590—0·952, alt: 0·945—0·946 (Hager), 0·970 (Marpmann), 0·964—0·976 (Dieterich). Bei 50° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·892 (Allen). Bei 98° C. (bez. auf Wasser von 15·5° C.): 0·8577 (Allen). Bei 100° C.: 0·8580 (Thörner). Bei 100° C. (bez. auf Wasser von 15° C.): 0·857 (Allen).	30°—33° C. (Herbst) 32·10—33·6° C. (Filsinger) 30°—32° C., steigt auch bis 34·5° C. (Dieterich) 34°—35·5° C. (Wimmel) 33·5° C. (Rüdorff) 29° C. (Bensemann) 28°—30° C. (De Negri u. Fabris) 32°—33° C. (Thörner) Gepreßte Butter: 34°—35° C., selten 33°—36° C. Extrahiertes Fett: 32°—34° C. (Welmans) 32·5° C. (Marpmann)	20° C. (Hager) 23° C. (Thörner) 27·3° C. (Rüdorff) 21·5° bis 23° C. (De Negri u. Fabris)	94·59 (Bensemann)	192—202 (Filsinger) 198—200 (Thörner) 193·55 (De Negri u. Fabris)	1·6 (Allen) 0·3 (Lewkowitsch)	34 (v. Hübl) 27·9—37·5 (Dieterich) 34 (Mansfeld) 34 (Thörner) 36·62 (De Negri u. Fabris) 32·8—37·5, Sorte Bahiakakaofett: 41·7 (Strohl) 33·4—37·5, meist 35—37 (Filsinger) 34—38 (Welmans)	Bei 40° C.: 46—46·5 (Mansfeld) 46—47·8 (Strohl)	Bei 40° C.: 1·4565 bis 1·4578 (Strohl) Bei 60° C.: 1·4496 (Thörner)	71·5° bis 74·5° C. (Crismer)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Brechungsexponent
Beginn: 48°—49° C. Ende: 51°—52° C. Beginn: 49°—50° C. Ende: 52°—53° C. (Bensemann) 52° C. (v. Hübl) 49°—50° C. (Thörner) 48°—50° C. (De Negri u. Fabris)	51·0°C. (v. Hübl) 45°—47° C. (De Negri u. Fabris) 46°—47° C. (Thörner)	198 (Thörner)	39·1 (De Negri u. Fabris) 32·6 (Thörner)	Bei 60° C.: 1·422 (Thörner)

Klimont[1]) konstatierte, daß die Hauptmenge der Kakaobutter aus Stearin-Palmitin-Ölsäureglycerid besteht.

Sie löst sich in 5 Teilen kochenden, absoluten Alkohols, während sie in 90%igem Alkohol nur zum geringen Teile löslich ist (Unterschied von Kokosbutter. Hager).

Die Kakaobutter wird verhältnismäßig schwierig ranzig. Dieterich fand die Säurezahl bei verschiedenen Proben zu 1·0—2·3.

1 g frisch ausgelassener Kakaobutter braucht 0·06—0·25 ccm $^1/_{10}$-Normallauge zur Neutralisation. Eine Probe, welche im frischen Zustande neutralisiert wurde, verbrauchte nach sechsmonatlichem Stehen in mit Pergamentpapier verschlossenen Gläsern 0·22 ccm. Durch das gebräuchliche Entwässern und Filtrieren im Dampftrichter erhöht sich der Säuregehalt zuweilen bis auf das Doppelte, weshalb man längeres Erhitzen vermeiden soll (Dieterich).

Geschmolzene Kakaobutter zeigt nach dem Erstarren ein erniedrigtes spezifisches Gewicht. Dasselbe erreicht erst nach 4 bis 8 Tagen, öfters auch 3—4 Wochen, wieder sein Maximum (Welmans)[2]).

Die Jodzahl von einigen reinen Sorten von Kakaobutter wurde von Filsinger[3]) bestimmt.

Sorte	Jodzahl
Kauka . . .	36·2—36·7
Bahia . . .	38·8—37·1
Porto Plata .	36·6—36·9
Ariba . . .	35·1—36·8

Kakaobutter wird häufig mit Nierenfett (Talg), Wachs, Stearin-

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. in Berlin 1901. 34. 2636.
[2]) Seifenfabrikant 1901. 4 u. 5.
[3]) Chem.-Ztg. 1890. 580.

säure und Paraffin verfälscht. Nach Hamel-Roos ist ferner gereinigtes Kokosöl ein gebräuchlicher Zusatz zu Kakaobutter. Auch die „Chokoladenbutter" von Petty & Co. ist, wie man aus Filsingers[1]) Angaben schließen kann, gereinigtes Kokosöl. Noch besser eignet sich Dikafett, welches bei 30° bis 31° C. schmilzt und milde schmeckt, zur Verfälschung der Kakaobutter, doch ist dasselbe sehr selten zu erhalten und fast ebenso teuer wie Kakaobutter. Auch Fette, welche neben den genannten Produkten Japanwachs enthalten, kommen zuweilen in den Handel.

Posetto[2]) hat ein unter dem Namen „Kakaobutter 5" in der Form von Broten und Tafeln in den Handel gebrachtes Surrogat, welches schwachen Geruch und salzähnlichen Geschmack besaß und muschligen Bruch zeigte, untersucht und die folgenden Konstanten gefunden:

Schmelzpunkt 34—35·5° C.
Reichert-Meißlsche Zahl 5·5.
Verseifungszahl 237. — Jodzahl 7·8.

Das genannte Produkt löste sich teilweise in 95%igem Alkohol. Der in Alkohol schwerer lösliche Anteil und der leichter lösliche Anteil besaßen folgende Konstanten:

In Alkohol schwerer lösl. Teil:	In Alkohol leichter lösl. Teil:
Schmelzpunkt 54°—56° C.	Schmelzpunkt 27°—29° C.
Reichert-Meißlsche Zahl 0	Reichert-Meißlsche Zahl 6·8—7
Verseifungszahl 214—215·5	Verseifungszahl 242—245
Jodzahl 4—4·5	Jodzahl 8·5—8·8

Aus dem beschriebenen Verhalten schloß Posetto auf eine Mischung von ca. 70—75% Kokosfett mit 25—30% Japanwachs.

Im allgemeinen sind zum Nachweise der früher erwähnten Zusätze die quantitativen Reaktionen am zuverlässigsten. Wachs und Paraffin lassen sich durch Bestimmung des unverseifbaren Anteiles nachweisen und erniedrigen die Verseifungszahl und Jodzahl. Kokosöl erhöht die Verseifungszahl und die Reichert-Meißlsche Zahl und erniedrigt die Jodzahl. Pflanzenöle erhöhen die Jodzahl. Stearinsäure erhöht die Säurezahl und erniedrigt die Jodzahl. Andere Fette, namentlich Talg (durch welchen der unverseifbare Anteil cholesterinhaltig wird), lassen sich mit diesen Reaktionen nicht mit Sicherheit entdecken. Zu ihrem Nachweis benutzt man in der Apothekerpraxis das verschiedene Verhalten des reinen und des verfälschten Kakaoöles gegen Lösungsmittel.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1896. 519.
[2]) Giorn. di Farm. di Chim. etc. 1901. 337.

1. Die Ätherprobe. Björklund[1]) übergießt ca. 3 g des Fettes in einem Reagensrohre mit dem doppelten Gewicht Äther, verschließt mit einem Korke und versucht die Masse bei 18° C. durch Umschütteln in Lösung zu bringen. Bei Gegenwart von Wachs bildet sich eine trübe Flüssigkeit, welche sich beim Erwärmen nicht verändert. Ist die Flüssigkeit klar, so stellt man das Rohr in Wasser von 0° C. und beobachtet die Zeit, nach welcher die Flüssigkeit anfängt, sich milchig zu trüben oder weiße Flocken abzusetzen, ferner die Temperatur, bei welcher die aus dem Wasser herausgenommene Probe wieder klar wird. Wenn sich die Lösung bei 0° C. nach 10—15 Minuten trübt und bei 19°—20° C. wieder klar wird, so ist die Kakaobutter rein. Für eine Kakaobutter, welche 5 % Rindertalg enthielt, waren diese Werte: 8 Minuten und 22° C.; bei einem Gehalt von 10 % Talg 7 Minuten und 25° C. etc.

Nach Kremel[2]) muß die Lösung nur 3 Minuten klar bleiben.

Die Pharm. Germ. II verlangt, daß die Probe, in zwei Teilen Äther gelöst, während eines Tages bei 12°—15° C. klar bleiben soll. Nach Dieterich soll man sich mit zwölfstündigem Klarbleiben begnügen, da auch echtes Öl nach 12—24 Stunden geringe Ausscheidungen gibt. Dikafett hält die Ätherprobe aus.

Filsinger[3]) hat die Ätherprobe in folgender Weise modifiziert: 2 g des Fettes werden in einem graduierten Röhrchen geschmolzen, mit 6 ccm einer Mischung von 4 Teilen Äther (von 0·725 spez. Gew.) und 1 Teil Weingeist (von 0·810 spez. Gew.) geschüttelt und beiseite gestellt. Reines Öl gibt eine auch bei 0° C. klar bleibende Lösung. Lewkowitsch[4]) verwirft die Filsingersche Modifikation der Ätherprobe.

2. Die Anilinprobe. Nach Hager[5]) erwärmt man ca. 1 g Kakaoöl mit 2—8 g Anilin bis zur Lösung und läßt, wenn die Zimmertemperatur 15° C. ist, 1 Stunde, wenn dieselbe 17°—20° C. beträgt, $1^1/_2$—2 Stunden stehen. Reines Kakaoöl schwimmt als flüssige Schichte auf dem Anilin. Enthält das Kakaofett Talg, Stearinsäure oder wenig Paraffin, so setzen sich körnige oder schollige Partikeln in der Ölschichte ab, die bei gelindem Agitieren an den oberen Wandungen hängen bleiben. Ist Wachs oder viel Paraffin vorhanden, so erstarrt die Fettschichte, war viel Stearinsäure zugesetzt, so findet überhaupt keine Trennung in

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 3. 233.
[2]) Pharm. Post 1899. 22. 5.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 19. 247.
[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1899. 556.
[5]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 19. 246.

zwei Schichten statt, sondern das Ganze erstarrt zu einer kristallinischen Masse. Bei reinem Kakaofett erstarrt die Ölschichte erst nach vielen Stunden. Man macht überdies einen Parallelversuch mit notorisch reinem Kakaofett.

Kakaobutter wird durch Pressen der zu Mehl zerkleinerten Kakaosamen bei 70°—80° C. unter Dampf als Nebenprodukt der Chokoladefabrikation gewonnen und in der Pharmacie verwendet.

Das Fett der Kakaoschalen (Kakaoschalenbutter) besitzt nach Filsinger[1]) eine höhere Jodzahl (39—40) und meist auch eine hohe Säurezahl. Die letztere betrug bei einer Probe 56.

6. Muskatbutter.

Muskatnußöl. — Oleum Myristicae. — Beurre de muscade. — Nutmeg butter, mace butter.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
Bei 15° C.: 0·945—0·996 (Dieterich), 0·994 (Marpmann). Bei 98°—99° C. (bez. auf Wasser von 15·5° C.): 0·898 (Allen).	47°—48° C. (Rüdorff) 43·5°—44° C. (Wimmel) 38·5°—51° C. (Dieterich) 50° C. (Marpmann)	41·7°—41·8° C. (Rüdorff) 41·5°—42° C. (Wimmel)	154—161 (Dieterich) 148·2—191·4 (Spaeth)	31 (v. Hübl) 40—52 (Dieterich) 50·4—50·8 (Spaeth)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
42·5° C. (v. Hübl)	40° C. (v. Hübl)

Die Muskatbutter wird aus den Samen des in die Familie der Laurineen gehörigen Muskatbaumes, Myristica officinalis Linn. = M. moschata Thunb., gewonnen.

Die in Europa aus den Muskatnüssen bereitete Muskatbutter kommt namentlich von Holland aus in würfelförmigen Stücken in den Handel. In Deutschland wird das Fett zumeist durch Extraktion gewonnen.

Die Muskatbutter hat Talgkonsistenz, ist weißlich und besitzt den starken Geruch und Geschmack der Nüsse. Kalter Alkohol löst sie unter Hinterlassung von ca. 45 % festen Fettes (Myristin) auf. Aus dem Rückstande kann man durch Umkristallisieren aus

[1]) Chem.-Ztg. 1895. 578.

Äther reines Myristin gewinnen. Dasselbe schmilzt bei 55° C. Der flüssige, in Alkohol lösliche Anteil des Fettes besteht hauptsächlich aus Oleïn und einem unverseifbaren, ätherischen Öle, welches 4—8 % der Muskatbutter beträgt. Siedender Alkohol und die übrigen gewöhnlichen Lösungsmittel für Fette lösen die Muskatbutter vollständig auf.

E. Späth[1]) hat eine Anzahl von Fetten aus verschiedenen Macisproben untersucht und folgende Resultate gefunden:

Fett aus	Schmelzpunkt in ° C.	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C. Skalenteile
Bandamacis . .	25—26	170—173	77·8—80·8	4·1—4·2	76—82
Bombaymacis .	31—31·5	189·4—191·4	50·4—53·5	1—1·1	48—49
Menadomacis. .	25·5	169·1	76·9—77·3	—	74—74·8
Penangmacis. .	26	171·8—172·4	75·6—76·1	—	84·5—85
Makassarmacis .	25—25·5	171·8—172·4	75·6—76·1	—	78·5
Zanzibarmacis .	25·5—26	169·9—170·5	76·2—77	—	77·5
Macisbruch. . .	25·5	170·0—171·2	79·4—80·5	—	77—80
Macisschalen . .	28·5—29	148·2—148·8	71·3—73·4	1·6—1·7	80—82

Nach Schädler wird Muskatbutter vielfach mit Ukuhubafett versetzt. Ein solcher Zusatz soll sich nach demselben Autor an der prachtvollen Rotfärbung der Probe mit konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorsäure erkennen lassen.

Nach Krasser[2]) wird auch das Fett von Myristica argentea häufig zur Verfälschung der Muskatbutter verwendet.

7. Myricawachs.

Myrtenwachs. — Cire de Myrica. — Myrtle wax.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
Bei 15° C.: 1·000, 1·0135 (Marpmann).	40·5°—44° C. (Allen)	39·5°—43° C. (Allen)	205·7—211·5 (Allen)	10·7 (Mills)
Bei 98°-99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·875 (Allen).	48° C. (Marpmann)			

[1]) Forschungsber. f. Lebensm., Hyg., for. Chem., Pharmakogn. 1895. 2. 148.
[2]) Zeitschr. d. österr. Apothekerver. 1897. 824.

Fettsäuren.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Mittleres Molekulargewicht
Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8370 (Allen).	47·5° C. (Allen)	46·0° C. (Allen)	243·0 (Allen) 243 (Marpmann)

Das Myrtenwachs wird durch Auskochen der Beeren verschiedener Myricaarten (M. cerifera, M. carolinensis, M. caracassana, M. cordifolia und M. lacinata) gewonnen. Es ist durch Chlorophyll grünlich gefärbt, überzieht sich beim Liegen mit einer weißlichen bis bräunlichen Haut, enthält vornehmlich Palmitinsäure mit Myristinsäure und Stearinsäure in Form von Triglyceriden und ist somit kein echtes Wachs. Allen fand in einer Probe Myrtenwachs 13·38 % Glycerin. Der auf Ölsäure berechnete Säuregehalt wurde von Deering zu 1·5—2·2 % gefunden.

8. Chinesischer Talg.[1])

Stillingiatalg, Vegetabilischer Talg. — Oleum Stillingiae. — Suif d'arbre, Suif végétal de Chine. — Vegetable tallow of China.

Er wird aus den Früchten des chinesischen Talgbaumes, Stillingia sebifera (Croton sebiferum Linn.), und von verschiedenen Jatrophaarten gewonnen. Die drei in einer Frucht enthaltenen Samen sind äußerlich mit einer harten, weißen Talgschicht bedeckt. Sie werden in große Holzzylinder gebracht und mit Wasserdampf behandelt, wobei der Talg abfließt. Er kommt in harten, brüchigen, außen rötlich bestäubten, innen matt weißen Stücken in den Handel. Im reinen Zustande macht er keine Fettflecken und ist geruch- und geschmacklos.

Nach Maskelyne besteht der chinesische Talg ausschließlich aus Palmitin und Oleïn und auch Hehner und Mitchell konnten in einer untersuchten Probe keine Stearinsäure nachweisen.

De Negri und Fabris[2]) geben den auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren in einer Probe zu 1·2 % an und De Negri und Sburlati[3]) fanden ihn in einem Falle zu 1·1 %. Gianolio fand ihn in einer alten Probe zu 2·8 %.

Die Angabe, daß dem chinesischen Talge öfters bis zu 30 % Leinöl zugesetzt werden soll, dürfte mit größter Wahrscheinlich-

[1]) De Negri u. Sburlati, Chem.-Ztg. 21. 5.
[2]) Selmi 1894. 32.
[3]) Chem.-Ztg. Rep. 1897. 5.

Chinesischer Talg.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
Bei 15° C.: 0·9182—0·9217 (De Negri u. Sburlati), 0·9185 (Marpmann).	44·5° C. (Thomson u. Wood) 37°—44° C. (De Negri u. Fabris) 36·5°—44·1° C. (De Negri u. Sburlati) 44° C. (Marpmann)	26·7° C. (Thomson u. Wood) 27°—34° C. (De Negri u. Fabris) 27·2°—31·1° C. (De Negri u. Fabris)	179 (De Negri u. Fabris) 198·5—202·2 (De Negri u. Sburlati) 196 (Gianolio)	45·2—53 (De Negri u. Fabris) 28·5—37·74 (De Negri u. Sburlati) 28·1—48·9 (Gianolio)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
56°—57° C. (Mayer) 39°—47° C. (De Negri u. Fabris) 53·0°—56·9° C. (De Negri u. Sburlati)	34°—42° C. (De Negri u. Fabris) 45·2°—47·9° C. (De Negri u. Sburlati)	181·2—182·1 (De Negri u. Fabris) 202·0—208·5 (De Negri u. Sburlati)	47—54·8 (De Negri u. Fabris) 30·31—39·50 (De Negri u. Sburlati)

keit darauf zurückzuführen sein, daß die Samen des Talgbaumes ein stark trocknendes Öl (Jodzahl 145·6) enthalten, welches sich öfters in größerer oder geringerer Menge im Fette finden kann.

Der chinesische Talg findet in der Kerzen- und Seifenfabrikation ausgedehnte Verwendung.

9. Malabartalg.[1])

Vateriafett, Pineytalg, Pflanzentalg. — Suif de Piney. — Malabar, Piney tallow.

Das Fett wird aus den „Butterbohnen“, den Samen von Vateria indica L., gewonnen. Es ist im frischen Zustande grünlichgelb, bleicht an der Luft rasch aus und steht an Härte und Zähigkeit dem Schaftalge nahe.

Eine von Höhnel und Wolfbauer untersuchte Probe enthielt 19 % freier Fettsäuren auf Ölsäure berechnet, und Crossley und Le Sueur fanden den Gehalt an freien Fettsäuren in zwei untersuchten Proben zu 1·3 resp. 3·86 %.

[1]) Höhnel u. Wolfbauer, Wagners Jahresber. 1884. 1186.

Malabartalg.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktometeranzeige
Bei 15° C.: 0·915 (Höhnel u. Wolfbauer). Bei 100° C. (bez. auf Wasser von 100° C.): 0·8900-0·8907 (Crossley u. Le Sueur).	36·5° C. (Vierthaler u. Bottura) 37—37·5° C. (Crossley u. Le Sueur)	30·5° C. (Vierthaler u. Bottura)	95·14 bis 95·21 (Crossley u. Le Sueur)	0·22—0·44 (Crossley u. Le Sueur)	191·9 (Höhnel u. Wolfbauer) 188·7 bis 189·3 (Crossley u. Le Sueur)	37·82 bis 39·63 (Crossley u. Le Sueur)	In Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C.: 47·5. Brechungsexponent: 1·4575 (Crossley u. Le Sueur).

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
56·6° C. (Höhnel u. Wolfbauer)	54·8° C. (Höhnel u. Wolfbauer)

Der Malabartalg steht in seiner Zusammensetzung der Kokumbutter von Garcinia indica sehr nahe. Er findet in der Kerzen- und Seifenfabrikation Verwendung.

10. Kokumbutter.[1])

Goabutter. — Beurre de Cocum. — Kokum butter.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktometeranzeige
Bei 40° C.: 0·8952, „ 98° C.: 0·8574 (Heise). Bei 100° C. (Wasser von 100° C. = 1): 0·8889 (Crossley u. Le Sueur).	41°—42° C. (Heise) 40° C. (Hartwich) 42° C. (Crossley u. Le Sueur)	37·6° bis 37·9° C. (Heise)	95·59 (Heise) 94·59 (Crossley u. Le Sueur)	1·54 (Heise) 0·11 (Crossley u. Le Sueur)	191·3 (Heise) 186·8 (Crossley u. Le Sueur)	33·1 (Heise) 34·21 (Crossley u. Le Sueur)	In Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C.: 46 Brechungsindex: 1·4565 (Crossley u. Le Sueur).

[1]) Arbeiten aus dem kais. Gesundheitsamt 1897. 13. 302; Hartwich, Chem.-Ztg. 1892. 16. 1031.

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Mittleres Molekulargewicht
60·61° C.	59·4° C.	282

Die Kokumbutter wird aus den Samen der in Ostindien heimischen Guttiferae Garcinia indica Choisy gewonnen. Sie kommt in eigroßen, schmutzigweißen Stücken in den Handel, welche ziemlich viele Verunreinigungen enthalten.

Nach Heise besteht sie hauptsächlich aus Oleodistearin $C_3H_5(C_{18}C_{35}O_2)_2(C_{18}H_{33}O_2)$. Sie enthält außerdem noch sehr geringe Mengen Glyceride flüchtiger Fettsäuren. Eine von Heise untersuchte Probe enthielt 10·5 % freier, auf Ölsäure berechneter Fettsäuren. Crossley und Le Sueur[1]) fanden in einer Probe 3·56 % freier Fettsäuren.

11. Mkanifett.[2])

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Bei 15° C.: 0·9298 (Henriques u. Künne). Bei 40° C.: 0·8926 (Heise). Bei 98° C. (Wasser von 15° C. = 1): 0·85606 (Heise). Bei 100° C.: 0·8606 (Henriques u. Künne).	42° C. (Henriques u. Künne) 40° bis 41° C. (Heise)	36° C. (Henriques u. Künne) 30·4° bis 38° C. (Heise)	95·65 (Heise)	1·21 (Heise)	186·6 bis 191·7 (Henriques u. Künne) 190·45 (Heise)	38·7—41·0 (Henriques u. Künne) 41·9 (Heise)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl
61·5° C. (Henriques u. Künne) 59° C. (Heise)	61·4°—61·6° C. (Henriques u. Künne) 57·5° C. (Heise)	42·1 (Henriques u. Künne)

---

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 993.

2) Heise, Arbeiten aus dem kais. Gesundheitsamte 1896. 540; Henriques u. Künne, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 45.

Dieses Fett wird aus den Samen des in die Klasse der Guttiferen gehörigen Talgbaumes Stearodendron Stuhlmanni Engl. gewonnen.

Es kommt in großen, kompakten Stücken von der Form der Straußeneier in den Handel. Die Klumpen sind äußerlich oft mit Bastgewebe bedeckt. Das gelblich-weiße, harte, schwach aromatisch schmeckende Fett enthält meist viel Wasser und Schmutz.

Es besteht nach Heise ähnlich wie die Kokumbutter hauptsächlich aus Oleodistearin. Palmitinsäure fehlt gänzlich. Eine von Heise untersuchte Probe enthielt 11·66 % freier Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet. Henriques und Künne fanden in zwei Proben den Gehalt an freien Fettsäuren zu 5·8 resp. 10·35 %.

An unverseifbaren Bestandteilen enthielten 2 Proben 0·49 und 1·21 % (Henriques und Künne).

Das Mkanifett gibt für die Stearinfabrikation ein sehr gutes Material ab, da zwei Drittel seiner Fettsäuren Stearinsäure sind.

12. Borneotalg.[1])

Schmelzpunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl
Beginn des Schmelzens: 35°—36° C. Ende „ „ : 42° C. (Geitel) 31° C. (Heim)	95·3—95·5 (Heim)	191·2—192·2 (Heim)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
55° C. (Heim).	53·5°—54° C. (Geitel)
Der festen Fettsäuren 63° C. (Heim).	61° C. (Heim)

Der Borneotalg wird aus den Früchten einiger Dipterocarpusarten (z. B. Shorea aptera [Burch], Isoptera borneensis [Scheff]) gewonnen.

Er kommt in grünlichen oder gelblichweißen Stücken, welche an der Oberfläche ziemlich rasch bleichen, in den Handel, und führt in Holländisch-Ostindien den Namen „Menyak Tangkawang". Er besitzt eine körnig-kristallinische Struktur und ist auf der

[1]) Rev. Prod. chim. nach Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz.-Ind. 1902. 14.

Oberfläche oft reichlich mit feinen, weißen Stearinsäurenadeln bedeckt.

Bei einer von Geitel untersuchten Probe bestanden die Fettsäuren aus 66 % Stearinsäure und 34 % Ölsäure. Heim fand in einer von Shorea aptera stammenden Probe 78·8 % fester Fettsäuren und 16·7 % Ölsäure und in einer Probe von Isoptera borneensis 77·3 % fester Fettsäuren und 18 % Ölsäure.

13. Sheabutter.

Galambutter. — Beurre de Cé, de Shée; Suif de Noungou. — Galam, Shea butter.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Bei 15° C.: 0·953—0·955 (Schaedler), 0·9552 (Marpmann), 0·9175 (?) (Valenta). Bei 98°—99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·859 (Allen).	28°—29° C. (Schaedler) 28° C. (Allen) 23°—23·3° C. (Stohmann) 25·3° C. (Valenta) 26·5° C. (Fischer) 29° C. (Marpmann)	23·5° C. (Schaedler) 17—18° C. (Valenta)	94·76 (Valenta)	192·3 (?) (Valenta) 186·5 (Fischer)	53·8 (Fischer)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
39·5° C. (Valenta) 56° C. (Stohmann)	38° C. (Valenta)

Das aus den Samen von Bassia Parki De C. gewonnene Fett hat bei gewöhnlicher Temperatur Butterkonsistenz, ist grauweiß, zäh und klebrig und von aromatischem Geruch. Besonders charakteristisch ist sein Gehalt an 3—6 % eines wachsartigen Körpers.[1])

Die Angabe Stohmanns, daß das Fett aus Tristearin und Trioleïn im Verhältnisse von 7 : 3 besteht, entspricht der Jodzahl 53·8 nicht. Unter der Voraussetzung, daß keine Glyceride anderer ungesättigter Fettsäuren außer dem Ölsäure

[1]) Muspratts Chemie 4. Aufl. III. 574.

zugegen sind, müßte mehr als die Hälfte des Fettes aus Trioleïn bestehen.

Der auf Ölsäure berechnete Gehalt an freien Fettsäuren wurde von Fischer in einer Probe zu 11 % gefunden. Die Sheabutter soll häufig mit Kokumbutter verfälscht werden.

14. Illipetalg.[1])

Illipéstalg, Illipeöl, Bassiaöl, Mahuabutter. — Beurre d'Illipé. — Mahua seed oil.

Spezifisches Gewicht	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Hehnersche Zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktometeranzeige
Bei 15° C.: 0·9175 (Valenta), 0·917 (Marpmann). Bei 100° C. (bezogen auf Wasser von 100° C.): 0·8943-0·8981 (Crossley u. Le Sueur).	17·5°—18·5° C. (Valenta) 19°—22° C. (De Negri u. Fabris)	25·3° C. (Valenta) 28°—31° C. (De Negri u. Fabris) 23°—29° C. (Crossley u. Le Sueur) 25·5° C. (Marpmann)	94·69 bis 94·95 (Crossley u. Le Sueur)	0·44—0·88 (Crossley u. Le Sueur) 2·2 (Pastrovich)	192·3 (Valenta) 199·9 (De Negri u. Fabris) 187·4—194 (Crossley u. Le Sueur)	60·4 (De Negri u. Fabris) 29·9 (Becker) 53·43 bis 67·85 (Crossley u. Le Sueur) 30·5—44·8 (Pastrovich)	In Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C.: 51·8—52·4. Brechungsquotient: 1·4605—1·4609 (Crossley u. Le Sueur).

Fettsäuren.

Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt	Jodzahl
38° C. (Valenta) Titer: 51·8°—57·3° C. (Pastrovich)	39·5° C. (Valenta)	47·4 (Pastrovich)

Das Fett aus den Samen von Bassia latifolia Roxb. ist schmalzartig, im frischen Zustande gelb, bleicht aber an der Luft rasch aus und wird ranzig. Die besten Illipenüsse stammen aus Pontiarak. Dann kommen diejenigen von Sarawak, Singkawar, Siak und der Insel Sambas, während China nur minderwertige Ware exportiert.[2]) Das Fett besitzt einen durchdringenden Geruch, der beim Erhitzen teilweise verschwindet. Unter dem Mikroskope lassen sich Fettsäurekristalle erkennen.

[1]) Valenta, Dinglers Polyt. Journ. 251. 461; De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 572.

[2]) Becker, Zeitschr. f. öff. Chemie 1897. 545.

Der Illipetalg enthält nach Valenta viel freie Fettsäuren und nur wenig Glycerin (3·09 % (?)). 100 Teile der Fettsäuren bestehen aus 63·5 Teilen Ölsäure und 36·5 Teilen fester Fettsäuren, vornehmlich Palmitinsäure.

Die großen Differenzen in den Angaben der Jodzahl des Illipetalges dürften wahrscheinlich auf verschiedene Abstammung des Fettes zurückzuführen sein.

Nördlinger fand in einer Probe 28·54 % freier Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet, und neun von Crossley und Le Sueur[1]) untersuchte Proben enthielten 1·23—17·83 % freier Fettsäuren.

Der Illipetalg wird in England, Deutschland, Italien und Österreich in immer größerer Menge in der Kerzen- und Seifenfabrikation verwendet.

In Ostindien wird er auch als Speisefett benützt.

Das Fett aus den Samen von Buchanania latifolia ist orange gefärbt und dem Fette von Bassia latifolia sehr ähnlich. Crossley und Le Sueur fanden für zwei untersuchte Proben die folgenden Konstanten:

Spez. Gew. bei 100° C., bezogen auf Wasser von 100° C.: 0·8941—0·8943.

Schmelzpunkt: 32° C.

Reichert-Meißlsche Zahl: 0·33.

Hehnersche Zahl: 94·87—95·80.

Verseifungszahl: 191·8—195·4.

Jodzahl: 54·73—59·92.

Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer bei 40 C.: 48·8.

Brechungsquotient: 1·4584.

Der auf Ölsäure berechnete Säuregehalt der beiden untersuchten Proben betrug 3·78 und 10·09 %.

Dieses Fett findet in Indien als Speisefett Verwendung.

15. Mowrahbutter.[2])

Beurre de Mowrah, Huile de Mowrah. — Mowrah seed oil.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
42° C. (De Negri u. Fabris)	36° C. (De Negri u. Fabris)	188·4 (De Negri u. Fabris)	50·1 (De Negri u. Fabris)

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 993.

[2]) De Negri u. Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 572.

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
45° C. (De Negri u. Fabris)	40° C. (De Negri u. Fabris)

Die Mowrahbutter wird aus den Samen der Sapotaceae Bassia longifolia gewonnen und ist dem Illipetalg sehr ähnlich.

Sie führt auch den Namen Mé-Öl und findet u. a. als Mittel gegen Hautkrankheiten Verwendung.

16. Phulwarabutter.[1])

Beurre de Phulwara. — Phulwara butter.

Spez. Gew. bei 100° C. (bezogen auf Wasser von 100° C.): 0·8970.

Schmelzpunkt: 39° C.

Hehnersche Zahl: 94·86.

Reichert-Meißlsche Zahl: 0·44.

Verseifungszahl: 190·8.

Jodzahl: 42·12.

Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C.: 48·2.

Brechungsexponent: 1·4570.

Dieses Fett wird aus den Samen des in Ostindien heimischen Butterbaumes Bassia butyracea gewonnen.

Eine von Crossley und Le Sueur untersuchte Probe enthielt 4·14% freier Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet.

Die Phulwarabutter wird als Speisefett und in der Kerzen- und Seifenfabrikation verwendet.

17. Dikafett.

Adikafett. — Huile, Beurre de Dika. — Oba, Dika oil.

Schmelzpunkt	Jodzahl
30°—31° C. (Hamel Roos)	30·9—31·3° C. (Dieterich)
29° C. (Dieterich)	

Das Fett wird aus den Samen des Mangabaumes, Mangifera Gabonensis, Aubry-Lecomte, nach anderen von Irvingia Barteri, Hooker gewonnen. Es besteht nach Oudemans[2]) aus Myristin

[1]) Crossley u. Le Sueur, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 993.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 81. 356.

und Laurin und soll kein Oleïn enthalten. Die letztere Angabe ist jedoch für die von Dieterich untersuchten Proben unrichtig, da sich aus der Jodzahl ein Trioleïngehalt von ca. 34 % berechnet.

Ein Dikafett von Borneo zeigte die Säurezahl 17·3, ein anderes von Westafrika 19·6, doch waren die Muster schon ranzig (Dieterich).

Dikafett verhält sich bei der von der Pharm. Germ. II vorgeschriebenen Ätherprobe ganz wie Kakaofett und ist daher in Gemischen mit diesem schwer nachzuweisen.

18. Cay-Caywachs.[1])

Die Steinfrüchte des indochinesischen Wachsbaumes, Irvingia Harmadiana, schließen einen ölhaltigen Kern ein, welcher, zu Brei zerrieben, erwärmt und ausgepreßt, ein Fett liefert, das unter dem Namen Cay-Caywachs in den Handel kommt. Die Fettausbeute schwankt zwischen 20 und 52 %.

Das Fett ist graugelb, bleicht an der Luft etwas, schmilzt bei 38° C. und erstarrt bei 35° C. Es ist in kaltem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich. Eine Probe enthielt nach Vignoli 70 % (?) freier Fettsäuren, von welchen 30 % Ölsäure waren.

Es eignet sich gut für die Kerzenfabrikation.

19. Ukuhubafett.[2])

Urukabafett, Bikuhybafett, Ukuabafett.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Schmelzpunkt der Fettsäuren
Bei 15° C.: 0·9120 (Marpmann)	39° C. (Valenta) 42·5°—43° C. (Nördlinger) 43° C. (Marpmann)	32°—32·5° C. (Nördlinger)	93·4 (Valenta)	219—220 (Valenta)	9·5 (Valenta)	46° C. (Valenta) 42·5°—43° C. (Nördlinger)

Das Fett stammt von Myristica becuhyba s. officinalis Schott. Die Früchte („überseeische Nüsse") sind mit den „Ölnüssen" (von Myristica surinamensis) nicht identisch.

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1898. 169.

[2]) Nördlinger, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 18. 2617; Valenta, Zeitschr. f. ang. Chem. 1889. 1.

Das Fett ist gelbbraun, aromatisch riechend. Es enthält nach **Valenta** Myristinsäure und Ölsäure (10·5 %), sonst keine anderen Fettsäuren, aber ein ätherisches, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl und einen harzartigen, nach Perubalsam riechenden Stoff. Derselbe löst sich in Äther, heißem Alkohol, Petroleumäther und Chloroform. Daneben ist noch eine geringe Menge einer wachsartigen Substanz enthalten. Der Gehalt an freien Fettsäuren betrug in einer Probe 8·8 %. Das Fett färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure prachtvoll rot (**Peckoldt**).

20. Japanwachs.

Sumachwachs, Japantalg. — Cera japonica. — Cire de Japon. — Japan wax.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
Bei 15° C.: 0·977—0·978 (Hager), 0·978 (Marpmann), sehr altes: 0·963—0·964 (Hager), 0·975 (Dieterich), 0·970-0·980 (Schaedler), 0·984—0·993 (Allen), gebleichtes Japanwachs: 1—1·006 (Schaedler). Bei 60° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·9018. Bei 98° C.: 0·8755 (Allen). Bei 100° C. (bezogen auf Wasser von 15° C.): 0·873 (Allen).	50·4°—51·0° C. (Rüdorff) 53·5°—54·5° C. Das Wachs wird schon 10° bis 12° C. unter seinem Schmelzpunkte durchsichtig. (Schaedler) 52·5°—54·5° C. (Wimmel) 50°—53° C. (Ulzer) 51° C. (Marpmann) 52·6°—53·4° C. (Bernheimer u. Schiff)	53·0° C. (Allen) 45·5°—46° C. (Schaedler) 50·8° C. (Rüdorff)	222·4 (Becke) 220 (v. Hübl) 222 (Valenta) 214—221·3 (Allen) 220—232 (?) (Dieterich) 216·7—220·1 (Ahrens u. Hett) Selbst extrahiertes: 206·6—212 (Ahrens u. Hett) 218—222 (Ulzer) 220—222·1 (Bernheimer u. Schiff)	4·2 (v. Hübl) 7·8—8·8 (Dieterich) 13·1—15·1 Selbst extrahiertes: 11·9—12·8 Gebleichtes: 7·6 (Ahrens u. Hett) 9·1—10·5 (Ulzer) 10·6—11·3 (Bernheimer u. Schiff)

Fettsäuren.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Mittleres Molekulargewicht
Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8482 (Allen)	56°—57° C. (Allen)	53·0°—56·5° C. (Allen) 57° C. (Ulzer)	265·3 (Allen) 265 (Marpmann)

Das Japanwachs ist keine Wachsart, sondern ein Fett. Es wird aus den Früchten einiger Sumacharten (Rhus succedanea, R. acuminata, R. vernicifera, R. sylvestris) gewonnen und kommt in kleinen Scheiben oder Tafeln in den Handel. Es ist blaßgelb, hart, von muscheligem, etwas glänzendem Bruch. Bei längerem Liegen wird es gelber und überkleidet sich mit einem weißen Staube, welcher aus prismatischen, mikroskopischen Kriställchen besteht. Auch das Wachs selbst zeigt unter dem Mikroskope eine charakteristische, kristallinische Struktur.

In siedendem Alkohol ist es leicht löslich, die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer körnig kristallinischen Masse. Äther, Benzin und Petroleumäther lösen es leicht auf.

Das Japanwachs ist bis auf einen geringen Rest leicht verseifbar.

Der Verfasser fand in einer Probe 1·31 % unverseifbarer Bestandteile.

Das Japanwachs besteht hauptsächlich aus den Glyceriden der Palmitinsäure und der Japansäure[1]) (welch letztere wahrscheinlich in Form eines gemischten Glycerides zugegen sein dürfte) und enthält nach Allen 8·4 % löslicher Fettsäuren, auf Caprylsäure berechnet. Außerdem enthält es 9—13 % freier Palmitinsäure.

Stearinsäure und Arachinsäureglycerid sind im Japanwachs nicht zugegen. Die Annahme der Gegenwart von Arachinsäure im Japanwachs dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Kaliumsalz der Japansäure, einer zweibasischen, wahrscheinlich der Bernsteinsäurereihe angehörigen Säure von der Formel $C_{20}H_{40}(COOH_2)$[2]) durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol eventuell mit dem Kaliumsalze der Arachinsäure verwechselt werden kann. (S. auch S. 33.)

Den Glyceringehalt hat Allen nach der Permanganatmethode sehr hoch, nämlich zu 11·59—14·71 % gefunden, weshalb er meint, daß das Japanwachs Diglyceride enthalte, doch ließen sich solche nach dem S. 217 beschriebenen Verfahren nicht auffinden.

Der auf Ölsäure berechnete Gehalt an freien Fettsäuren wurde in je einer Probe von v. Hübl zu 9·13 %, von Nördlinger zu 3·87 % und in fünf vom Verfasser untersuchten Proben zwischen 6·9 und 10·2 % schwankend gefunden.

Der Aschengehalt des Japanwachses schwankt zumeist zwischen 0·02 und 0·08 %.

---

[1]) Eberhardt, Inaugural-Dissert. 1888; Geitel u. van der Wandt, Journ. f. prakt. Chem. 1900. 61. 151.

[2]) Die von Eberhardt angegebene Formel $C_{20}H_{38}O_4$ wird von Geitel verworfen.

Kleinstück[1]) hat das spezifische Gewicht des Japanwachses bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und gefunden, daß Japanwachs bei 16°—18° C. so schwer als Wasser, bei niedrigeren Temperaturen schwerer, bei höheren leichter als dieses ist. Umgeschmolzenes und wieder erkaltetes Japanwachs ist schwerer, beim Liegen nimmt es wieder die normale Dichte an. Kleinstück fand folgende spezifische Gewichte:

Bei	Abgelagert	Frisch umgeschmolzen	Wasser
4 ° C.	—	—	1·00000
6·5 „	—	1·00237	0·99995
7·2 „	1·00737	—	0·99991
17·0 „	—	0·99123	0·99884
17·5 „	0·99846	—	0·99875
23·0 „	—	0·98747	0·99762
26·5 „	0·98615	0·98683	0·99674

Der Ausdehnungskoeffizient des Japanwachses ist somit weit größer als der des Wassers.

Das Japanwachs unterscheidet sich von den eigentlichen Wachsarten durch seine Fähigkeit, über 10 % Glycerin zu liefern. Über seinen Nachweis im Bienenwachs s. dort.

Mit den anderen festen Fetten kann es in reinem Zustande schon seinem äußeren Ansehen nach nicht verwechselt werden. Eine Verfälschung mit Talg kann noch an dem niedrigeren Schmelzpunkte und der weit höheren Jodzahl erkannt werden. Nach Stohmann[2]) soll es häufig mit 15—30 % Wasser verfälscht in den Handel kommen, und Lawall[3]) hat die Beobachtung gemacht, daß Japanwachs oft mit Stärke verfälscht wird, welche beim Lösen des Wachses in Chloroform hinterbleibt.

21. Sawarrifett.[4])

Huile de noix de Souari. — Sawarrifat.

Spez. Gew. bei 40° C. (Wasser von 15° C. = 1): 0·8981.
Schmelzpunkt: 29·5°—35·5° C.
Erstarrungspunkt: 23·3°—29° C.
Hehners Zahl: 96·91.
Verseifungszahl: 199·51.
Reicherts Zahl: 0·65.
Jodzahl: 49·5.

[1]) Chem.-Ztg. 1890. 1304.
[2]) Muspratts Chemie, 3. Aufl. 571.
[3]) Amer. Journ. Pharm. 1896. 1.
[4]) Lewkowitsch, Chem.-Ztg. 1889. 592.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 48·3°—50° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 46°—47° C.
Jodzahl der Fettsäuren: 51·5.
Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren. 272·8.

Dieses in den Nüssen von Caryocar tomentosum enthaltene Fett ist farblos, und besitzt einen angenehmen, nußartigen Geschmack. Eine von Lewkowitsch untersuchte Probe enthielt 2·4 % freier Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet. Es besteht aus den Triglyceriden der Palmitinsäure und Ölsäure und enthält außerdem Oxyfettsäuren.

22. Akeeöl.[1])

Spez. Gew. bei 100° C.: 0·859.
Schmelzpunkt: 25—35° C.
Erstarrungspunkt: 20° C.
Hehnersche Zahl: 93.
Reichertsche Zahl: 0·9.
Verseifungszahl: 194·6.
Jodzahl: 49·1.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 42°—46° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 38°—40° C.
Verseifungszahl der Fettsäuren: 207·7.
Jodzahl der Fettsäuren: 58·4.

Dieses aus dem Samenmantel der Samen von Blighia sapida, einem an der Westküste von Afrika einheimischen Baume, gewonnene Fett ist gelb, butterartig und besitzt einen schwachen Geruch und unangenehmen Geschmack. Eine von Holmes und Garsed untersuchte Probe enthielt 10·05 % auf Ölsäure berechneter Fettsäuren.

23. Makassaröl.[2])

Dieses Fett stammt aus den Samen der in Ostindien einheimischen Sapindaceae Schleicheria trijuga Willd. (auch Cusambium spinosum oder Stadmannia Sideroxylon Bl. oder Mellicocca trijuga Juss.) und führt in Indien auch den Namen Ketjakiöl.

Van Itallie fand den Fettgehalt der ungeschälten Samen zu 36 %, Poleck denjenigen der geschälten Samen zu 68 %.

Das Fett stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine gelblichweiße Masse von Butterkonsistenz vor.

---

[1]) Holmes u. Garsed, Apoth.-Ztg. 1901. 51.

[2]) Van Itallie, Ned. Tijdschrift voor Pharmacie 1889. 147; Thümmel, Apoth.-Ztg. 1889. 518; Poleck, Pharm. Centralh. 1891. 396; Glenck, Chem.-Ztg. Rep. 1894. 9; Roelofsen, Am. Chem. Journ. 16. 467; Wys, Zeitschr. f. physik. Chem. 1899. 255.

Makassaröl.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Bei 15° C.: 0·924 (van Itallie) 0·942 (Glenck)	Beginn: 22° C. Ende: 28° C. (van Itallie) 21°—22° C. (Thümmel) Beginn: 21° C. Ende: 28° C. (Poleck) 28° C. (Glenck) 22° C. (Wys)	10° C. (Glenck)	91·4 (van Itallie) 91·55 (Wys)	9 (Wys)	230 (van Itallie) 215·3 (Wys)	53·0 (van Itallie) 69·1 (Roelofsen) 55·0 (Wys)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
54°—55° C. (van Itallie) 52°—54° C. (Wys)	191·2—192 (Wys)	58·9 (Wys)

Es besteht nach van Itallie aus den Glyceriden der Ölsäure, Arachinsäure und Laurinsäure nebst geringen Mengen derjenigen der Buttersäure und Essigsäure. Nach Poleck ist an flüchtigen Säuren nur Essigsäure vorhanden; die Zusammensetzung der unlöslichen Fettsäuren gibt Poleck wie folgt:

70 % Ölsäure,
5 „ Palmitinsäure
und 25 „ Arachinsäure.

Wys fand unter den flüchtigen Säuren neben Essigsäure etwas Buttersäure. Die unlöslichen Fettsäuren bestanden in der von ihm untersuchten Probe aus 45 % fester Fettsäuren und 55 % flüssiger Fettsäuren (mit der Jodzahl 103·2).

Der Glyceringehalt einer Probe wurde von van Itallie zu 6·3 % gefunden, und der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen betrug nach Wys bei einer Probe 3·12 %.

Der auf Ölsäure berechnete Gehalt an freien Fettsäuren ergab sich für je eine Probe zu 8·3 % (van Itallie), 3·12 % (Poleck) und 9·6 % (Wys).

Sowohl Poleck als auch Thümmel konnten in dem Fette kleine Mengen von Blausäure nachweisen, und zwar Poleck 0·03 bis 0·05 % und Thümmel 0·047 %.

Bei Behandlung mit salpetriger Säure färbt sich das Fett rot. Es soll in Ostindien u. a. als Mittel zur Beförderung des Haarwuchses und gegen Hautkrankheiten verwendet werden.

24. Taririfett.[1])

Schmelzpunkt: 47° C.

Dieses Fett wird aus den Samen von Picramnia Sow oder Tariri (Aublet) gewonnen, welche davon etwa 67 % enthalten. Es löst sich in siedendem Äther und kristallisiert daraus in prächtigen, perlmutterglänzenden Kristallen, wodurch es sich von anderen Fetten unterscheidet. Eine Probe enthielt 95 % Fettsäuren, darunter die bei 50·5 ° C. schmelzende Taririnsäure $C_{18}H_{32}O_2$.

25. Mafuratalg.[2])

Schmelzpunkt: 35°—42° C.
Erstarrungspunkt: 25°—37° C.
Verseifungszahl: 200·08—220·96.
Jodzahl: 44·85—46·14.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 51°—55° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 44°—48° C.
Jodzahl der Fettsäuren: 46·92—48·19.

Dieses Fett wird aus den Samen von Mafureira oleifera durch Auspressen gewonnen, es ist meist braungelb gefärbt und geschmacklos, und entwickelt beim Schmelzen einen unangenehmen Geruch.[3])

Die Fettsäuren enthalten nach Villon 55 % Ölsäure und 45 % Palmitinsäure.

26. Lorbeerfett.[4])

Beurre de laurier. — Laurel oil.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Reichertsche Zahl	Jodzahl
Bei 15° C.: 0·93317 (Cloëz).	33°—36° C. (Villon) 32°—34° C. (De Negri u. Fabris)	24° C. (Villon) 25° C. (De Negri u. Fabris)	198·9 (Allen) 197·5 (De Negri u. Fabris)	1·6 (Allen)	49 (v. Hübl) 67·8 (De Negri u. Fabris)

[1]) Chem.-Ztg. Repert. 1892. 30.
[2]) De Negri u. Fabris, Ann. del Lab. chim. delle Gabelle 1891—1892. 271.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894. 571.
[4]) ibid. 1894. 569.

Dieses aus den Beeren des Lorbeerbaumes Laurus nobilis erhaltene Fett besitzt eine grüne Farbe, butterartige Konsistenz, bitteren Geschmack und eigentümlichen, aromatischen Geruch. Es besteht hauptsächlich aus Trilaurin, enthält jedoch auch Myristin und in kleinen Mengen Harz, Chlorophyll und ein ätherisches Öl, dem es seinen Geruch verdankt. Das ätherische Öl kann dem Fette durch Alkohol entzogen werden.

Das Öl wird vielfach mit Talg, Schweineschmalz etc. verfälscht. Im allgemeinen werden animalische Fette den Schmelzpunkt erhöhen und die Jodzahl vermindern.

Es wird in der Pharmacie und als Gewürz verwendet.

27. Karapafett.[1])

Beurre de Carapa. — Carapa oil.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Schmelzpunkt der Fettsäuren
Bei 15° C.: 0·912 (Milliau).	23°—25° C. (Schädler)	18° C. (Schädler)	95·5 (Milliau)	239 (?) (Hannau)	72·1 (?) (Hannau)	56·4° C. (Milliau)
Bei 12·5° C. (Wasser v. 12·5° C. = 1): 0·9225.	31° C. (Hannau)	Scheidet unter 13° C. Kristalle ab und erstarrt völlig bei 3°—4° C. (?)		195·6	Bromzahl: 41	31° C.
	30·7° C. (Milliau)					

Dieses aus den Samen einiger Carapaarten (Carapa guianensis) erhältliche Fett wird in Brasilien, an der Westküste von Afrika, im französischen Sudan und in Indien gewonnen.

Es ist ein festes, weißes, halb durchsichtiges, beinahe geruch- und geschmackloses Fett.

Die festen Fettsäuren bestehen nach Milliau zu 80% aus Stearinsäure und zu 20% aus Palmitinsäure. Sie besitzen einen Schmelzpunkt von 69° C. Die flüssigen Fettsäuren betragen 49% der Gesamtfettsäuren und sind fast ausschließlich Ölsäure (diese Angaben stimmen mit der Jodzahl nicht überein).

Der auf Ölsäure berechnete Gehalt an freien Fettsäuren betrug in einer Probe 11·3%.

---

[1]) Hannau, Annali del Laboratorio chimico centrale delle Gabelle 1891 bis 1892. 271; Milliau, Corps gras ind. 1899. 129; Oil and Coulourm. Journ. 1898. 2003.

Dieses Fett ist in der Stearin- und Seifenfabrikation sehr verwendbar.

28. Mocayaöl.[1])

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Jodzahl
24°—29° C.	22° C.	240·6	7·0	24·63

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl
23°—25° C.	20°—22° C.	254° C.

Daß Mocayaöl wird aus den Samen der in Südamerika einheimischen Palme Cocos sclerocarpa gewonnen.

Es stellt ein weißes, dem Kokosfett äußerst ähnliches Fett vor.

29. Venezuelensisches Ölnußfett.[2])

Dieses Fett wird aus den Samen von Virola venezuelensis Warb gewonnen, welche davon ca. 47·5% enthalten. Es ist weiß und fast geruchlos und liefert nach dem Umkristallisieren aus Äther bei 54°—55° C. schmelzendes, fast reines Trimyristin. Die Fettsäuren einer Probe zeigten einen Schmelzpunkt von 53° C.

Ölsäure konnte in einer von Thoms und Mannich untersuchten Probe nicht nachgewiesen werden.

Eine diesem Fette äußerst ähnliche Zusammensetzung besitzt nach Reimer und Will[3]) auch das Fett von Myristica surinamensis, welches gleichfalls aus fast reinem Trimyristin besteht.

30. Rambutantalg.[4])

Schmelzpunkt: 42°—46° C.
Erstarrungspunkt: 38°—39° C.
Verseifungszahl: 193·8.

---

[1]) De Negri u. Fabris, Giorn. farmac. 1896. No. 12.
[2]) Thoms u. Mannich, Berichte d. deutsch. Pharm. Ges. 1901. 263, nach Apoth.-Ztg. 1901. 411.
[3]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1888. 2011.
[4]) Baczewski, Monatshefte für Chemie 1895. 16. 866.

Jodzahl: 39·4.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 58°—61° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 57° C.
Verseifungszahl der Fettsäuren: 186·4 (?)
Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren: 300·9.
Jodzahl der Fettsäuren: 41·0.

Der Rambutantalg wird aus den Samen von Nephelium Lappaceeum gewonnen.

Die Fettsäuren sollen aus Arachinsäure, wenig Stearinsäure und ca. 45·5 % Ölsäure bestehen.

Weniger oder nicht untersuchte, exotische Pflanzenöle und Pflanzenfette.

B. Niederstadt[1]) gibt folgende Konstantenzusammenstellung und Beschreibung für eine Anzahl brasilianischer Öle:

Name	Aussehen	Geruch	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Chorisia Peckoltiana Mart. (Bombaceae), Öl der Samen)	Hellgelb, in der Kälte teilweise erstarrend	Etwas aroatisch	13·1	214—218·4	61·4
Aegiphila obducta Vellos (Verbenaceae), Öl der Samen	Dunkelgelb, flüssig bleibend	Ranzig	72·2	198·8—200·2	64·1
Basiloxylon brasiliensis K. Schumann (Sterculiaceae), Öl der Samen	Dunkelgelb, kristall. Bodensatz, in der Wärme klar	Normal	16·6	196—198·5	76·4
Pithecoctenium echinatum K. Schumann (Bignoniaceae), Öl der Samen	Gelb, durch kristall. Ausscheidungen getrübt, in der Wärme klar	Normal	51·5	181·6—184·8	50·7
Sterculia Chicha St.Hil. (Sterculiaceae), Öl d. Samen	Fest, kristallinisch	Etwas ranzig	22·7	193·2—195·1	79·0
Anacardium occidentale L. (Anacardiaceae), Öl der Samen	Goldgelb, halb fest, kristall. Ausscheidungen, in der Wärme flüssig	Normal	61·3	179·5—180·2	60·6
Carpatroche brasiliensis Endl., Öl der Samen	Hellbernsteingelb, klar, kristallinischer Bodensatz	Angenehm	18·7	235·2—238	74·9

[1]) Berichte d. deutsch. Pharm. Ges. in Berlin 1902. 144.

Name	Aussehen	Geruch	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Michelia Campaca L. (Magnoliaceae), Öl der Fruchtschale	Braunrot, klar, krist. Bodensatz	Eigenartig	52·6	196—199·36	66·0
Carica papaya L. (Caricaceae)	Rotbraun, im durchfallend. Lichte klar, vereinzelte kristall. Ausscheidungen als Bodensatz	Wenig angenehm	83·75	185·64—187·52	50·7
Paullinea trigona Vell. (Sapindaceae), Öl der Samen	Hellgelb, minimaler Bodensatz	Normal	16·55	—	57·6
Cocos acrocomioides Dr. (Palmae), Öl der Nußkerne	Hellgelb, klar	Normal	131·3	290·85—294·7	4·9
Caesalpinia Bonducella Roxb. (Caesalpineae), Öl der Samen	Bräunlich gelb, klar	Ranzig	9·5	156·52—158·3	89·9
Joannesia princeps Vellos. (Euphorbiaceae), Öl der Samen	Hellgelb, klar	Angenehm	9·8	188·92—190·03	98·3
Lecythis urnigera Mart. (Myrtaceae), Öl der entschälten Samen	Hellgelb, klar	Normal	17·65	198·55	83·15
Jatropha Curcus L. (Euphorbiaceae), Öl der Samen	Goldgelb, mit starker krist. Abscheidung	Eigenartig	45·6	198·35—203	72·75
Paineira de campa Bombax (Bombaceae), Öl der Samen	Dunkelgelb, klar	Etwas scharf	7·8	131·32—134·68	54·0
Bertholletia excelsa H. B. (Myrtaceae), Öl der Samen	Hellgelb, klar	Eigenartig	31·7	170·4	90·6
Cyperus esculentus L. (Cyperaceae), Öl der Knollen	Bräunlich gelb	Eigentümlich gewürzartig	41·1	224—225·5	62·3
Bignonia flava Villos (Stenelobium stans, Bignoniaceae), Öl der Samen	Rotbraun, klar	Eigenartig	46·2	185·27—186·09	93·9

Kekunaöl, aus den Samen der Euphorbiaceae Aleurites triloba, welche ca. 50% des Öles enthalten, findet als Ersatz für Leinölfirnis und in der Seifenfabrikation Verwendung.

Dombaöl, aus den Samen der Guttifereae Kalophyllum inophyllum, welche bis zu 60% Öl enthalten, dient zu Einreibungen gegen Rheumatismus; es ist dem Ricinusöl ähnlich.

Margosa oder Kohombaöl, von der Meliaceae Asadriachta indica, besitzt einen unangenehmen Geruch und soll antiseptisch wirken und als Tierarzneimittel verwendet werden.

Apeibaöl,[1]) von der Tiliaceae Apeiba Tibourbou Aubl., ein rubinfarbiges, angenehm riechendes Öl, das in Südamerika gewonnen wird. Dichte bei 17·5° C. = 0·908.

Secuaöl, Nandirobaöl,[2]) von Fenillea cordifolia L., einer Cucurbitaceae, ist weißgelb, butterartig, mit einem etwas an Rindschmalz erinnernden Geruch. Es wirkt purgierend. Schmelzpunkt 21° C.

Doranaöl, aus dem Holze der Dipterocarpaceae Dipterocarpus glandulosos, ein dunkelfarbiges, harziges Öl, das als Heilmittel gegen Lepra und als Ersatz für Gurgunbalsam verwendet wird.

Madolöl, ein dickes Öl aus den Samen der Guttifereae Garcinia echinocarpa, welches als Brennöl und als Wurmmittel verwendet wird.

Divikaduroöl, aus den Samen der Apocynaceae Tabernae montana dichotoma, wird zu Einreibungen benutzt.

Makuluöl, aus den Samen der Bixineae Hydnocarpus venenata, besitzt die Konsistenz weicher Butter, ist in Indien unter dem Namen Thertagöl bekannt und wird als Heilmittel gegen Lepra benutzt.

Chaulmugraöl, von Gynocardia Prainii, bildet ein wichtiges Heilmittel gegen Lepra.

Wal-del-Öl, aus den Samen der Urticaceae Artocarpus nobilis.

Iriyaöl, aus der Rinde von Myristica irya, findet als Heilmittel gegen Hautkrankheiten Verwendung.

Duhuduöl, aus den Samen der Celastraceae Celastrus paniculatus, ein dunkelrot gefärbtes, beim Stehen teilweise erstarrendes Fett, das als nervenanregendes Heilmittel verwendet wird.

---

[1]) T. F. Hanausek, Zeitschr. d. allg. österr. Apothekervereines 1877. 202.

[2]) T. F. Hanausek, ibid. 1877. 279.

II. Feste, tierische Fette.

1. Butterfett.

Beurre de vache. — Butter fat.

Die Butter kommt in den Handel:

1. als Streichbutter; dieselbe enthält Milchteile, in Mittel- und in Norddeutschland ist ihr meistens Kochsalz zugesetzt;
2. als Kochbutter, eine geringe Sorte Streichbutter, welche meistens aus kleineren Betrieben stammt, oder durch langes Lager gelitten hat;
3. als Pack- oder Faktoreibutter; dieselbe wird durch Vermischen verschiedener Buttersorten für den Export hergestellt; meistens werden dabei größere Mengen Salz und Wasser eingeknetet;
4. als Butterschmalz (Schmelzbutter, Rindschmalz); dasselbe wird dadurch erhalten, daß man Butter so lange in geschmolzenem Zustande bei möglichst niedriger Temperatur erhält, bis sich das Wasser und die Eiweißkörper abgeschieden haben, das klare Fett wird abgezogen und filtriert. Da die Milchteile, welche die Ursache der geringen Haltbarkeit der Butter sind, entfernt worden sind, ist das Butterschmalz sehr lange haltbar;
5. als Prozeß- oder Renovated-Butter;[1]) dieselbe wird aus alter Butter in der folgenden Weise gewonnen: es wird erst Butterschmalz hergestellt, dieses im geschmolzenen Zustande mit Milch zusammengebracht und durchgeblasen; das rahmartige Gemisch wird durch Einspritzen von Eiswasser abgekühlt und die abgekühlte Masse wird wie gewöhnliche Butter geknetet und gesalzen.

Nach Heß und Doolittle[2]) unterscheidet sich die Prozeßbutter von der frischen Butter durch das Gerinnsel, welches sich beim Aufschmelzen bildet. Dasselbe ist bei der Naturbutter gleichmäßig und nicht körnig, bei der Prozeßbutter dagegen flockig und körnig. Naturbutter schmilzt, über einer Pfanne erhitzt, unter ruhigem Schäumen ein, während Prozeßbutter stößt und spritzt. Bei gelinder Temperatur kann man beobachten, daß Naturbutter klar abschmilzt, während Prozeßbutter vollständig undurchsichtig wird.

---

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 9.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 3.

Butterfett.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungs-punkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Jodzahl	Refraktometer-anzeige in Zeiß' Butterrefraktometer	Brechungs-exponent	Kritische Lösungs-temperatur nach Crismer
Bei 15° C.: 0·936—0·940 (Hager), 0·9270 (Winter-Blyth), 0·926 (Casamajor). Bei 37·8° C.: 0·911—0·913 (Bell). Bei 40° C. (Was- von 15·5° C. = 1): 0·9041 (Königs). Bei 99° C. (bez. auf Wasser von 15·5° C.): 0·8677 (Allen). Bei 100° C. (Wasser von 15° C. = 1): 0·865—0·868 (Königs), 0·867—0·870 (Allen). (Wasser von 100° C. = 1): 0·901—0·904 (Wolkenhaar), 0·9094—0·9140 (Bell), 0·9105—0·9138 (Muter), 0·9099—0·9132 (Allen).	31·0°—32·5° C. (Wimmel) 29·5°—34·7° C. (Bell) 29·4°—33·3° C. (Cameron) 28°—33° C. (Thörner) 33·1° C. (Pastrovich)	19·5° bis 25·5° C. (Wimmel) 20° bis 23° C. (Thörner)	86·5—87·5 (Hehner) Bis zu 90 (Fleischmann u. Vieth) 88·08 (West Knights) 87·2 (Pastrovich)	227 (Köttstorfer) 225—230 (Thörner) 221·5—223·4 (Valenta etc.) 221—225 (Seyda u. Woy) 220—245 (Fischer) 229·7 (Pastrovich)	28·00, 25·4—31·5 (Mansfeld) 25—30·4 (Allen etc.) 27·23—31·79 (Prager u. Stern) 26—31 (Sendtner) 26·1—32·78 (Seiler u. Heuß) Niederländ. Butter, insbesondere Herbstbutter auch unter 25 (van Rijn)	26·0—35·1 (v. Hübl) 32·8—38·0 Sehr alte Butter 19·5 (?) (Moore) 25·7—37·9, im Mittel aus 56 Proben 33·32 (Woll) 33 (Beckurts u. Seiler) 28—32 (Thörner) 36·6 (Pastrovich)	Bei 35° C.: 44·8—47, im Mittel 46 (Besana). Bei 40° C.: 40·5 (Beckurts u. Seiler), 41·6—44·4, zumeist 43·0 (Mansfeld), 40·5—44 (Delaite), 43·4 (Pastrovich). Für Deutschland 44·2 als höchste Zahl festgesetzt.	Bei 60° C.: 1·445 bis 1·448 (Thörner)	99° C. bis 101° C.

Fettsäuren (unlöslich).

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl	Brechungsexponent
38·0° C. (v. Hübl) Anfang d. Schm. 41°—43° C. Ende d. Schm. 43°—45° C. (Bensemann) 38°—40° C. (Thörner)	35·8° C. (v. Hübl) 37·5°—38° C. (Pariser Labor.) 33°—35° C. (Thörner) 37·4 (Pastrovich)	210—220 (Thörner)	28—31 (Thörner)	9·6 (Wachtel) 18·2 (?) (Bondzyński u. Rufi) 11·5 (Pastrovich)	Bei 60° C.: 1·437—1·439 (Thörner)

Nicht geschmolzene, ungesalzene Kuhbutter enthält nach König[1]) unter normalen Verhältnissen:

Fett	87·0%
Kaseïn	0·5 „
Milchzucker	0·5 „
Salze	0·3 „
Wasser	11·7 „

Doch schwankt die Zusammensetzung sehr bedeutend; der Fettgehalt schwankt im allgemeinen zwischen 83 und 92%, der Wassergehalt zwischen 9 und 16%.

Gesalzene Butter enthält zumeist bis zu 3% Kochsalz, Dauerbutter, welche langes Lagern aushalten soll, häufig mehr. Der Kochsalzgehalt ist im allgemeinen sehr verschieden, da er durch die Geschmacksrichtung der Konsumenten beeinflußt wird.

Reines Butterfett enthält außer geringen Mengen von Farbstoff, Lecithin, Cholesterin, Phytosterin einem Lipochrom etc. nur Triglyceride der Fettsäuren. Bisher sind daraus Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Ölsäure abgeschieden worden. Bondzynski und Rufi[2]) haben darin auch Oxyfettsäuren gefunden. Wanklyn[3]) glaubte, daß der feste Anteil der Butterfettsäuren nicht aus Stearinsäure und Palmitinsäure, sondern vornehmlich aus Aldepalmitinsäure $n(C_{16}H_{30}O_2)$ bestehe, eine Annahme, welche jedoch bisher noch nicht bewiesen werden konnte. Besonders charakteristisch für

[1]) Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel 1883.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1891. 1.
[3]) Chem. News 1891. 63. 73.

die Butter ist ihr außergewöhnlich hoher Gehalt an den Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren; ihrer Hauptmasse nach besteht sie aber aus Stearin, Palmitin (beide zusammen werden auch als Margarin bezeichnet) und Oleïn.

Nach Bell dürfte die Butter gemischte Ester des Glycerins enthalten, was schon deshalb wahrscheinlich ist, weil Triacetin in Wasser löslich sein müsste. Extrahiert man Butterfett mit heißem Alhohol, so geht ein Fett (2—3 $^0/_0$ vom Gewichte der Butter) in Lösung, welches bei 15·5^0 C. schmilzt und 13—14 $^0/_0$ lösliche und 79—80 $^0/_0$ unlösliche Fettsäuren enthält. Mischt man der Butter hingegen Tributyrin zu, so läßt sich dasselbe vollständig mit Alkohol extrahieren.

Der niedrige Schmelzpunkt des extrahierten Fettes rührt nicht von einem höheren Ölsäuregehalt her, indem die Fettsäuren desselben höher als die Butterfettsäuren schmelzen. Diese Tatsachen bekräftigen Bells Annahme, daß wahrscheinlich ein Oleo-palmito-butyrat vorliegt.

In Übereinstimmung damit haben Blyth und Robertson[1]) aus der Butter ein kristallinisches Glycerid von der Formel $C_3H_5(C_4H_7O_2)(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)$ abgeschieden.

Der Lecithingehalt der Butter, aus dem Phosphorsäuregehalte berechnet, wird von Wrampelmeyer[2]) zu 0·017 $^0/_0$ angegeben, während er nach den Bestimmungen von Schmidt 0·15—0·17 $^0/_0$ betragen soll.

Duclaux[3]) fand in acht Buttersorten 2·08—2·26 $^0/_0$ Capronsäure und 3·38—3·60 $^0/_0$ Buttersäure oder auf ein Molekül Capronsäure zwei Moleküle Buttersäure. Der Ölsäuregehalt der Butter wird von Asbóth[4]) mit 32·32—37·4 $^0/_0$ angegeben.

Violette[5]) gibt die Zusammensetzung einer Anzahl von Butterproben wie folgt an:

Glyceride	Gute Buttersorten			Mindere Buttersorten				
	I $^0/_0$	II $^0/_0$	III $^0/_0$	IV $^0/_0$	V $^0/_0$	VI $^0/_0$	VII $^0/_0$	VIII $^0/_0$
Butyrin	6·94	6·09	6·28	5·76	5·28	5·49	5·45	5·00
Caproïn	4·06	3·58	3·70	3·39	3·09	3·23	3·10	2·94
Glyceride anderer flüchtiger Fettsäuren	3·06	3·22	2·96	3·16	3·06	2·53	3·16	3·15
Glyceride nicht flüchtiger Fettsäuren	85·98	86·62	86·60	86·93	88·10	88·10	87·60	88·42

[1]) Chem.-Ztg. 1889. 13. 128.
[2]) Chem.-Ztg. Rep. 1893. 160; nach Landw. Versuchsstat. 1893. 42. 437.
[3]) Compt. rend. 1886. 102. 1022.
[4]) Chem.-Ztg. 1896. 91.
[5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1890. 1157.

Henriques[1]) fand in Butter von normaler Reichert-Meißlscher Zahl 5—6 % und in Butter von anormaler Reichert-Meißlscher Zahl 4—5 % flüchtiger und löslicher Fettsäuren mit einem mittleren Molekulargewichte von 93·3—99·8.

Farnsteiner[2]) fand 5·4—5·5 % flüchtige Fettsäuren mit einem mittleren Molekulargewichte von 97·6—100·5.

Die Resultate von Henriques und Farnsteiner stimmen mit denen von Duclaux gut überein; die Angaben von Violette sind wesentlich höher, sie sind aber weniger wahrscheinlich, da die Methode, nach der sie gefunden worden sind, nicht einwandfrei ist.

Butterfett enthält auch in frischem Zustande freie Fettsäuren (s. unten Bestimmung des Säuregehaltes).

Frische Kuhbutter besteht, wie die mikroskopische Betrachtung lehrt, aus durchsichtigen, vollkommen runden Fettkügelchen. In älterer Butter hat Hassal Kristalle gefunden. Man nimmt dieselben nach Mylius[3]) am besten wahr, wenn man das Fett im Polarisationsmikroskope bei gekreuzten Nikols betrachtet, da dann nur die Kristalle in dem sonst dunklen Gesichtsfelde hell beleuchtet erscheinen.

Das Erstarren geschmolzener Butter geht nicht ganz gleichmäßig vor sich, sondern es findet dabei eine Art Auskristallisieren statt. Die an den Wandungen der Gefäße liegenden, zuerst erstarrenden Anteile haben eine etwas andere Zusammensetzung als die im Innern befindlichen, länger flüssig bleibenden. Bei Schmelzbutter geht diese Entmischung zuweilen so weit, daß sich daraus ein Öl, das „Butteröl", abscheidet, welches man auch erhält, wenn man geschmolzene Butter bei 20° C. erstarren läßt und abpreßt.

Blyth und Robertson haben aus Butterfett 45·5 % Butteröl und 54·5 % festes Fett gewonnen.

Bei längerem Liegen an der Luft nimmt die Butter den Geruch des Talges und dessen weiße Farbe an.

Verfälschungen der Butter: Die Zusätze, welche zur Butter gemacht werden, sind sehr verschiedener Natur:

Als grobe Verfälschungen sind Ton, Kreide, Gips, Stärke, Mehl, Kartoffelbrei, zerriebener, weißer Käse etc. nachgewiesen worden.

Besonders häufig ist die Verfälschung durch künstliche Erhöhung des Wassergehaltes; die sog. Packbutter enthält bis zu

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 169.

[2]) Ibid. 1898. 195.

[3]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 12. 270.

40% Wasser. Zur leichteren Bindung des Wassers mischt man zuweilen auch Borax, Wasserglas, Alaun bei.

Um die Butter haltbarer zu machen, werden ihr außer Kochsalz manchmal auch noch Borsäure, Salicylsäure oder Formaldehyd zugesetzt.

Zum Gelbfärben verwendet man die sog. Butterfarben; es sind dies Auflösungen der Farbstoffe von Orleans, Kurkuma, Safran, Mohrrüben etc. in Erdnußöl, Sesamöl oder auch Rüböl, denen zuweilen noch künstliche Farbstoffe, Azofarbstoffe, zugesetzt sind. Die künstliche Färbung der Butter ist, wenn sie mit unschädlichen Farbstoffen geschieht, eine Unsitte, gegen die aber, da sie allgemein gebräuchlich ist, nicht eingeschritten werden kann. Gleichwohl kann es Fälle geben, wo auch die künstliche Färbung mit unschädlichen Farbstoffen als Fälschung aufzufassen ist, z. B. wenn garantiert frische Grasbutter durch alte, künstlich gefärbte Winterbutter ersetzt wurde.[1])

Die wichtigste Verfälschung ist die mit fremden Fetten. Zur Verfälschung der Streichbutter dient die Margarine; zur Verfälschung der Schmelzbutter dienen alle billigen Fette: Talg, Schweinefett, Gänsefett, Kokosfett, Oleomargarin etc. Das Vermischen von Streichbutter mit Margarine erfordert gewisse Einrichtungen, Knetvorrichtungen, die Margarine kann auch nur in Großbetrieben hergestellt werden, letztere können aber leicht kontrolliert werden; es kann daher bewirkt werden, daß nur solche Margarine in den Handel kommt, die einen leicht nachweisbaren Stoff enthält, welcher Mischbutter sofort als solche kenntlich macht.

Soxhlet[2]) hat vorgeschlagen, daß alle Kunstbutterfabrikanten verhalten werden sollen, ihrem Fabrikate 1 g Phenolphtaleïn per 100 kg zuzusetzen, eine damit vermischte Butter wäre leicht an der Rotfärbung mit Kalilauge kenntlich.

Partheil[3]) hat zur Kennzeichnung der Margarine vorgeschlagen, diese mit Dimethylamidoazobenzol zu färben; eine mit solcher Margarine vermischte Butter wäre durch die Rotfärbung mit Säuren kenntlich.

H. Bremer[4]) hat empfohlen, der Margarine Sesamöl zuzusetzen, da auch noch sehr geringe Mengen davon mit Hilfe der Furfurolsalzsäurereaktion leicht nachgewiesen werden können. Dieser

---

[1]) Ver. z. einh. Unters. u. Beurt. v. Nahr.- u. Genußm. f. d. Deutsche Reich 1897. 98.

[2]) Rep. analyt. Chemie 1887. 353.

[3]) Chem.-Ztg. 1897. 255.

[4]) Pharm. Wochenschr. 1897. 151.

Vorschlag hat den Nachteil, daß die Prüfung der Butter nicht im Haushalt durchgeführt werden kann, er hat den Vorteil, daß der Margarine kein fremdartiger Körper zugesetzt wird, und daß das Sesamöl nicht nachträglich entfernt werden kann, während Phenolphtaleïn durch Behandeln mit verdünnten Laugen, und Dimethylamidoazobenzol durch Behandeln mit verdünnten Säuren, wenn auch schwer, ausgewaschen werden können. Durch das deutsche Margarinegesetz vom 15. Juni 1897 und das österreichische Gesetz vom 20. Oktober 1901 ist bestimmt worden, daß in 100 Teilen der zur Herstellung der Margarine angewandten Fette und Öle mindestens 10 Gewichtsteile Sesamöl enthalten sind.

Durch diese Gesetze ist ein ziemlich kräftiger Schutz gegen die Vermischung von Streichbutter mit Margarine geboten.

Die nicht fettartigen Zusätze können leicht qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Der Nachweis der fremden Fette ist aber oft sehr schwierig; er kann erfolgen:

1. durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes,
2. durch die Sesamölprobe,
3. durch die Bestimmung des Brechungsindex,
4. durch die Bestimmung der Hehnerschen, der Köttstorferschen und der Reichert-Meißlschen Zahl.

Die Sesamölprobe und die Bestimmung des Brechungsindex eignen sich sehr gut dazu, verdächtige von nicht verdächtigen Proben zu trennen; das spezifische Gewicht läßt nur grobe Verfälschungen erkennen; die Hehnersche Zahl und die Köttstorfersche Zahl geben häufig eine gute Grundlage für die Beurteilung des Butterfettes, mit ihnen reicht man aber nicht aus, da nach Moore Gemenge aus Oleomargarin und Kokosnußöl hergestellt werden können, welche dieselbe Hehnersche und Köttstorfersche Zahl zeigen wie Butter. Die Reichert-Meißlsche Zahl an und für sich und insbesondere in Verbindung mit den Ergebnissen der vorhergenannten Methoden gibt in den meisten Fällen Aufschluß über die Reinheit einer Butter. Deuten die erhaltenen Resultate darauf hin, daß die Butter rein, aber anormal sei, so muß dem Ursprung der Butter nachgeforscht und durch Untersuchung einer unter Kontrolle hergestellten Butter geprüft werden, ob diese Butter ähnliche, anormale Werte zeigt wie die untersuchte Butter.

Es werden immer wieder neue Methoden zur Untersuchung der Butter ausgearbeitet und vorgeschlagen, die Literatur darüber ist so angewachsen, daß eigene Spezialwerke[1]) darüber erschienen

[1]) Sell, Arbeiten aus dem kais. Reichsgesundheitsamte 1886. — Girard und Bevans, La Margarine. Paris 1888. — Besana Carlo: Sui Metodi a di-

sind. Einige Methoden zur Prüfung des Butterfettes mögen als Vorproben in der Hand des minder Geübten insofern Wert haben, als sie eventuell die genauere Prüfung durch den Chemiker veranlassen können, andere seien hier wieder angeführt, weil sich aus ihnen vielleicht Verwendungen in der Fettanalyse überhaupt ergeben können. Endlich ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß es der Kunstbutterfabrikation — nach Steenbuch vielleicht durch Beimischung von raffiniertem Meerschweintran, oder aber durch Zusatz von Triglyceriden flüchtiger Fettsäuren, falls diese hinreichend billig erzeugt werden könnten — gelingen wird, auch Produkte mit der richtigen Reichert-Meißlschen Zahl herzustellen. Dann wird man neben der Reichert-Meißlschen auch noch andere Prüfungen anstellen müssen. Die folgende Zusammenstellung macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Untersuchung der Butter.

Sehr wichtig ist die Probenahme. Die Proben müssen von verschiedenen Stellen des zu untersuchenden Gebindes Butter genommen werden, von der Oberfläche, vom Boden und aus der Mitte. Die Menge der Gesamtprobe soll nicht unter 100 g betragen. Von der Gesamtprobe sind die zur Untersuchung erforderlichen Mengen so zu nehmen, daß sie der durchschnittlichen Zusammensetzung entsprechen; man nimmt zu diesem Behufe von möglichst vielen Stellen der zu untersuchenden Probe mit einem blanken Messer ohne Anwendung starken Druckes dünne Scheiben ab. Ist das Milchserum in der Butter in Form von größeren Tropfen enthalten, so erleidet man dabei leicht Verluste an Wasser. In diesem Falle empfiehlt es sich, die zu untersuchende Probe in einer Reibschale durch vorsichtiges Reiben gut zu vermischen; die Butter nimmt dabei eine salbenartige Konsistenz an, und das Wasser, von dem zuerst ein Teil ausgepreßt wird, wird sehr gleichmäßig in der Butter verteilt. Man kann auch die Butter in ein weithalsiges Stöpselglas bringen, dieses verschließen und in 40°—50° C. warmes Wasser setzen, bis die Butter dickflüssig geworden ist; dann bringt man das Glas in eine Schüttelmaschine und läßt die Butter unter fortwährendem Schütteln erstarren.

Die Untersuchung der Butter zerfällt in zwei Teile, von denen der erste die Bestimmung der Nichtfette (Wasser, Kaseïn etc.) umfaßt, während sich der zweite auf das Fett selbst bezieht.

Der Wassergehalt wird wie gewöhnlich durch Trocknen bei 100°—120° C. ermittelt. Nach den Vereinbarungen bayerischer

---

stinguere il burro artificiale dal burro naturale. Lodi 1888. — Zune, Traité général d'analyse des beurres, Paris 1892.

Chemiker trocknet man unter öfterem Umrühren 6 Stunden bei 100° C. Nach Henzold[1]) trocknet man für die Wasserbestimmung die Probe mit grobkörnigem Bimsstein, der das Fett aufsaugt, durch 2 Stunden hindurch.

Wimmel verfährt zur näherungsweisen Wasserbestimmung in der Butter wie folgt: 10 g Butter werden in 30 ccm mit Wasser gesättigten Äthers in einer Bürette gelöst, und die abgesonderte Wassermenge in ein enges, kubiziertes Glasrohr, welches 5 ccm gesättigter, mit einer geringen Menge Essigsäure angesäuerter Kochsalzlösung enthält, gebracht. Die Volumszunahme der wäßrigen Schichte entspricht dem Wassergehalt der Butter und wird abgelesen.

Gerber verwendet zur annähernden Bestimmung des Wassergehaltes, eigene graduierte Prüfer: in diese wird zunächst verdünnte Schwefelsäure gebracht und deren Volumen bei 15° C. bestimmt; darauf werden in den Prüfer ca. 5 g Butter gebracht, die Butter wird geschmolzen und mit der Säure kräftig durchgeschüttelt. Die Säure mischt sich mit dem Wasser und wird durch Zentrifugieren abgeschieden. Das Volumen der Säurewasserschicht bei 15° C. minus dem der Säure allein gibt den Wassergehalt in Prozenten an, wenn genau 5 g Butter zur Untersuchung verwendet worden sind, sonst erfährt man den Prozentgehalt durch eine einfache Rechnung. Die Resultate stimmen mit der Gewichtsanalyse auf ca. 0·5 % überein.

Bruce Warren[2]) bestimmt den Wassergehalt aus der Differenz, indem er die Quantität des Fettes und des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Rückstandes bestimmt und die Summen beider von 100 abzieht.

Nach den für das Deutsche Reich geltenden, amtlichen Vorschriften[3]) hat man folgenderweise zu verfahren: 5 g Butter werden auf einer mit feinkörnigem, ausgeglühtem Bimsstein bedeckten, tarierten, flachen Nickelschale abgewogen und möglichst gleichmäßig verteilt. Die Schale wird in einen Soxhletschen Trockenschrank mit Glycerinfüllung oder einen Vakuumtrockenapparat gestellt. Nach einer halben Stunde wird die im Trockenschrank erfolgte Gewichtsabnahme festgestellt; fernere Gewichtskontrollen erfolgen nach weiteren Intervallen von je 10 Minuten, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken ist; zu langes Trocknen ist

---

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 1891. 15. 51.

[2]) Chem. News 56. 222.

[3]) Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen. Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 1. April 1898, Centralbl. f. d. Deutsche Reich 1898. 26. 201.

zu vermeiden, da alsdann durch Oxydation des Fettes wieder Gewichtszunahme eintritt.

Der Wassergehalt soll nicht mehr als 16 % betragen. Zumeist liegt er zwischen 10 und 13 %, die untere Grenze ist ca. 5 %.

Zur Bestimmung des in Äther unlöslichen Rückstandes extrahiert man ca. 20 g der getrockneten Probe mit Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzin und wägt den Rückstand auf einem tarierten Filter.

War die Butter rein, so besteht dieser Rückstand nur aus Kaseïn, Milchzucker und anorganischen Salzen. Man extrahiert ihn mit Wasser, welchem man ganz wenig Essigsäure zusetzt, trocknet und wägt. Das Zurückgebliebene ist Kaseïn mit einer geringen Menge von Salzen, welche durch Einäschern bestimmt und abgezogen wird.

Bruce Warren bestimmt das Kaseïn direkt, indem er den beim Lösen von 10 g Fett in Schwefelkohlenstoff verbleibenden Rückstand auf einem Asbestfilterchen sammelt, trocknet, wägt und mit Wasser extrahiert. Der nun verbleibende Rest wird mit warmer, verdünnter Lauge gewaschen, bis alles Kaseïn gelöst ist, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure ausgefällt, und der aus Kaseïn bestehende Niederschlag auf einem tarierten Filter gesammelt und gewogen. Oder man wäscht den nach der Extraktion mit Lauge verbleibenden Rest mit Wasser, trocknet, wägt und erfährt den Kaseïngehalt aus der Differenz.

Nach König kann der Kaseïngehalt aus einer nach Kjeldahl ausgeführten Stickstoffbestimmung in dem ätherunlöslichen Anteile durch Multiplikation des Stickstoffgehaltes mit 6·25 gefunden werden. Er schwankte bei 302 Proben zwischen 0·19 und 4·78 %.

Nach der amtlichen Anweisung zur Untersuchung von Fetten hat man bei der Bestimmung des Kaseïns, des Milchzuckers und der Mineralbestandteile in der folgenden Weise zu verfahren:

5—10 g Butter werden in einer Schale unter häufigem Umrühren etwa 6 Stunden im Trockenschranke bei 100° C. vom größten Teile des Wassers befreit; nach dem Erkalten wird das Fett mit etwas absolutem Alkohol und Äther gelöst, der Rückstand durch ein gewogenes Filter von bekanntem geringem Aschengehalte filtriert und mit Äther hinreichend nachgewaschen. Der getrocknete und gewogene Filterinhalt ergibt die Menge des wasserfreien Nichtfettes (Kaseïn, Milchzucker, Mineralbestandteile).

Zur Bestimmung der Mineralbestandteile wird das Filter samt Inhalt in einer Platinschale mit kleiner Flamme verkohlt. Die Kohle wird mit Wasser angefeuchtet, zerrieben und mit heißem

Wasser wiederholt ausgewaschen; den wäßrigen Auszug filtriert man durch ein kleines Filter von bekanntem, geringem Aschengehalte. Nachdem die Kohle ausgelaugt ist, gibt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie. Alsdann gibt man die filtrierte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft sie nach Zusatz von etwas Ammoniumkarbonat zur Trockene, glüht ganz schwach, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.

Zieht man den auf diese Weise ermittelten Gehalt an Mineralbestandteilen von der Gesamtmenge von Kaseïn, Milchzucker und Mineralbestandteilen ab, so erhält man die Menge des im wesentlichen aus Kaseïn und Milchzucker bestehenden „organischen Nichtfettes".

Zur Ermittlung eines etwaigen Gehaltes an Kochsalz bestimmt man in dem wäßrigen Auszuge der Asche, bezw. bei hohem Gehalte an Kochsalz in einem abgemessenen Teile des auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Aschenauszuges das Chlor entweder gewichtsanalytisch durch Fällen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitratlösung oder maßanalytisch durch Titrieren der neutralen Lösung mit $\frac{n}{10}$-Silbernitratlösung unter Verwendung von Kaliummonochromat als Indikator.

Zur Bestimmung des Kaseïns wird aus 5—10 g Butter durch Behandeln mit Alkohol und Äther und darauffolgendes Filtrieren durch ein schwedisches Filter die Hauptmenge des Fettes entfernt. Filter nebst Inhalt gibt man in einen Kjeldahlkolben, fügt 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 0·5 g Kupfersulfat hinzu und erhitzt zum Sieden, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Alsdann übersättigt man die saure Flüssigkeit in einem geräumigen Destillierkolben mit ammoniakfreier Natronlauge, destilliert das dadurch freigemachte Ammoniak über, fängt es in einer angemessenen, überschüssigen Menge $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure auf und titriert die Schwefelsäure unter Verwendung von Methylorange, Kongorot oder Cochenille als Indikator zurück. Durch Multiplikation der gefundenen Menge des Stickstoffes mit 6·25 erhält man die Menge des vorhandenen Kaseïns.

Der Milchzucker wird aus der Differenz von organischem Nichtfett und Kaseïn berechnet.

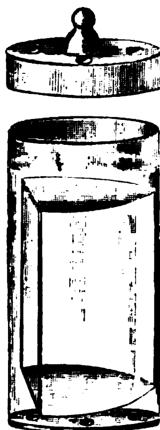
Will man das Kochsalz allein bestimmen, so kann man so verfahren, daß man etwa 10 g Butterfett mit ebenso viel Stearinsäure oder Paraffin, etwa 50 ccm Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure in einer Schale unter Umrühren bis zum Schmelzen

der Fette erwärmt, erkalten läßt, den Fettkuchen abhebt und abspült, die Flüssigkeit filtriert und mit Silbernitrat fällt.

Der so ermittelte Kochsalzgehalt fällt gewöhnlich etwas höher (ca. 0·1 $^0/_0$) aus als der nach den amtlichen Vorschriften ermittelte, da sich beim Veraschen doch immer etwas Kochsalz verflüchtigt.

Der Fettgehalt wird indirekt bestimmt, indem man die für Wasser, Kaseïn, Milchzucker und Mineralbestandteile gefundenen Werte von 100 abzieht, oder er wird direkt nach S. 81 ermittelt.

Hefelmann[1]) verfährt zur Bestimmung des Fettgehaltes wie folgt: In eine 18 mm weite, graduierte, unten kugelförmig erweiterte Röhre, deren Teilung oberhalb der Kugel beginnt und bis 100 ccm reicht, werden 2—25 g Butter, welche sich in einem kurzen, 1 cm weiten Glasröhrchen befinden, gebracht, 10 ccm Salzsäure (1 : 1) zugesetzt, bis zur völligen Lösung des Kaseïns erwärmt und auf 30° C. erkalten gelassen. Hierauf wird so viel warmes Wasser zugesetzt, daß die Fettschichte in den graduierten Teil der Röhre steigt, nach dem Erkalten mit Äther geschüttelt, und ein aliquoter Teil der Ätherfettlösung zur Fettbestimmung verwendet.


Fig. 64.

Gerber hat zur Bestimmung des Fettgehaltes eigene Butyrometer konstruiert. Es werden darin etwa 5 g Butter mit 10 ccm Schwefelsäure ($d = 1·820$ bis 1·825) zur Lösung der Eiweißkörper gemischt und das Fett wird durch Zentrifugieren ausgeschieden; um eine klare Fettschichte zu erhalten, wird vorher 1 ccm Amylalkohol zugesetzt. Sind genau 5 g abgewogen worden, so liest man direkt die Fettprozente ab, ist mehr oder weniger abgewogen worden, so muß das abgelesene Resultat auf 5 g umgerechnet werden. Nach Gerber[2]) schwankten bei 10 Proben die Abweichungen von der Gewichtsanalyse zwischen 0·12 und 0·57 $^0/_0$ und betrugen im Mittel 0·31 $^0/_0$.

Spaeth[3]) bestimmt den Wassergehalt, den Fettgehalt und den ätherunlöslichen Anteil in einer einzigen Probe und verwendet dazu den in Fig. 64 abgebildeten Apparat:

Ein Glasschiffchen, welches in ein Wägegläschen mit durchlöchertem Boden und Stöpsel eingesetzt werden kann, wird bis zu einem Drittel mit erbsengroßen Stücken ausgeglühten Bimssteines angefüllt, die untere Seite des Glasgefäßes mit einer 1 bis

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896. 101.
[2]) Milchztg. 1898. 291.
[3]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1893. 513.

2 cm dicken Schichte feinfaserigen Asbestes bedeckt, und das Ganze bei 105° C. getrocknet. Hierauf wird eine Durchschnittsprobe von 8—10 g Butter in das Schiffchen eingewogen, und 2—2½ Stunden bei einer 100° C. nur wenig übersteigenden Temperatur getrocknet. Nach dem Erkalten des Schiffchens wird dasselbe in das Glasgefäß gegeben und gewogen, und aus der Differenz der Wassergehalt berechnet.

Die Bestimmung des Fettgehaltes kann dann sofort mit derselben Probe ausgeführt werden, indem man die ganze Vorrichtung in einem Soxhletschen Extraktionsapparat 4—6 Stunden mit Äther extrahiert, den Äther abdestilliert und den Rückstand bei 100° bis 105° C. durch 2—2½ Stunden hindurch trocknet und wägt.

Der ätherunlösliche Teil kann nach dem Trocknen und Wägen des Apparates leicht zur Kontrolle bestimmt werden.

Der ätherunlösliche Anteil (Kaseïn, Albumin, Salze etc.) wurde nach dem genannten Verfahren von Spaeth in einer Anzahl von Proben bestimmt und zu 1·30—4·96 % gefunden. Durch Extraktion des Rückstandes mit Wasser und Bestimmung des Chlorgehaltes der Lösung kann auch die Kochsalzbestimmung in der gleichen Probe ausgeführt werden.

Was die Beurteilung der Butter nach dem Gehalt an Nichtfetten anbelangt, so ist zu bemerken, daß richtig behandelte, unverfälschte Butter mindestens 80 % Fett enthält.

Durch Bekanntmachung des deutschen Reichskanzlers vom 1. März 1902 wird bestimmt, daß Butter, die in 100 Gewichtsteilen weniger als 80 Gewichsteile Fett oder in ungesalzenem Zustande mehr als 18, in gesalzenem Zustande mehr als 16 Gewichtsteile Wasser enthält, gewerbsmäßig nicht verkauft oder feilgehalten werden darf.

Über die Bestimmung eines Zusatzes von Stärke, Mehl etc. s. S. 80.

Zum qualitativen Nachweis von Konservierungsmitteln verfährt man nach der amtlichen Anweisung für das Deutsche Reich wie folgt:

Borsäure. 10 g Butter werden mit alkoholischem Kali in einer Platinschale verseift, die Seifenlösung wird eingedampft und verascht. Die Asche wird mit Salzsäure übersättigt. In die salzsaure Lösung taucht man einen Streifen gelbes Kurkumapapier und trocknet das Papier auf einem Uhrglase bei 100° C. Bei Gegenwart von Borsäure zeigt die eingetauchte Stelle des Kurkumapapieres eine rote Färbung.

Salicylsäure. Man mischt in einem Probierröhrchen 4 ccm Alkohol von 20 Volumprozenten mit 2—3 Tropfen einer verdünnten

Eisenchloridlösung, fügt 2 ccm geschmolzenes Butterfett hinzu und mischt die Flüssigkeiten, indem man 40—50 mal umschüttelt. Bei Gegenwart von Salicylsäure färbt sich die untere Schichte violett.

Formaldehyd. 50 g Butter werden in einem Kölbchen von etwa 250 ccm Inhalt mit 50 ccm Wasser versetzt und erwärmt. Nachdem die Butter geschmolzen ist, destilliert man unter Einleiten von Wasserdampf 25 ccm Flüssigkeit ab. 10 ccm Destillat werden mit 2 Tropfen ammoniakalischer Silberlösung versetzt; nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln entsteht bei Gegenwart von Formaldehyd eine schwarze Trübung. (Die ammoniakalische Silberlösung erhält man durch Auflösen von 1 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser, Versetzen der Lösung mit verdünntem Ammoniak, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag eben wieder gelöst hat, und Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 50 ccm.)

Nach Mayrhofer[1]) ist man bei der Prüfung auf Formaldehyd nach dieser Vorschrift leicht Täuschungen ausgesetzt, da auch ranzige Butter ein Destillat gibt, das Silberlösung schwärzt.

In Amerika wird nach Crampton[2]) Stärkezucker als Konservierungsmittel für Butter verwendet; er fand in Exportbutter 3·36—10·02 % Stärkezucker. Der Stärkezucker wird neben dem Milchzucker im wäßrigen Auszuge mit Fehlingscher Lösung in bekannter Weise bestimmt.

Nach den Vereinbarungen der deutschen Nahrungsmittelchemiker sind alle Konservierungsmittel, außer Kochsalz, zu beanstanden.

Zur quantitativen Bestimmung von Salicylsäure extrahiert man im Pariser städtischen Laboratorium 20 g Butter in der Wärme wiederholt mit einer Lösung von Natriumbikarbonat. Die wäßrigen Lösungen, welche die Salicylsäure in Form ihres Natronsalzes enthalten, werden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, der Äther wird verdunstet, der Rückstand in etwas Wasser gelöst und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt, wobei sich ein in Wasser nahezu unlöslicher Niederschlag bildet. Man bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn mit Wasser aus und versetzt ihn mit verdünnter Schwefelsäure, wobei wieder Salicylsäure frei wird, die man neuerdings mit Äther in Lösung bringt. Man verdampft, bringt den Rückstand bei 80°—100° C. bis nahe zur Trockene, extrahiert ihn mit säurefreiem Benzin, welches die anderen Säuren nicht löst, dekantiert,

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1898. 552.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1898. 20. 201 durch Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1899. 148.

verdünnt mit dem gleichen Volumen 95%igen Alkohols und titriert mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge und Phenolphtaleïn. 1 ccm $^1/_{10}$-Normallauge entspricht 0·0138 g Salicylsäure.

Farbstoffe. Die Sommerbutter (Grasbutter) ist gelb, die Winterbutter nahezu weiß und wird zum Verkaufe meistens gefärbt. Die naturgelbe Butter bleicht bei Licht- und Luftzutritt rasch aus und zwar am Sonnenlichte nach Soxhlets Versuchen in $^1/_2$ cm hoher Schicht schon in 8 Stunden. Sie ist dann weiß und talgartig.

Die Gegenwart fremder Farbstoffe erkennt man durch Schütteln der geschmolzenen Butter mit absolutem Alkohol oder mit Petroleumäther vom spez. Gew. 0·638. Nicht künstlich gefärbtes Butterfett erteilt diesen Lösungsmitteln keine oder nur eine schwach gelbliche Färbung, während sie sich bei gefärbtem Butterfette deutlich gelb färben.

Zum Nachweise gewisser Teerfarbstoffe werden 2—3 g Butterfett in 5 ccm Äther gelöst und die Lösung in einem Probierröhrchen mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1·125 kräftig geschüttelt. Bei Gegenwart gewisser Azofarbstoffe färbt sich die sich unten absetzende Salzsäureschichte deutlich rot.

Moore[1]) und Martin[2]) wenden Weingeist und Schwefelkohlenstoff an. Martin versetzt 15 Teile Methylalkohol oder Alkohol unter Schütteln allmählich mit 2 Teilen Schwefelkohlenstoff und schüttelt 25 ccm dieser Mischung mit 5 g Fett. Es bilden sich zwei Schichten, eine Schwefelkohlenstoffschichte, welche das Fett enthält, und eine alkoholische, welche bei Gegenwart fremder Farbstoffe gefärbt erscheint.

Nach Stebbins[3]) hat das Verfahren von Martin den Nachteil, daß sich etwas Fett in Alkohol löst, wodurch die nachherige Prüfung des Verdampfungsrückstandes mit Schwefelsäure beeinträchtigt wird, und daß man etwa vorhandenes Karotin (aus Mohrrübensaft) übersehen kann, da dasselbe in Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol schwer löslich ist.

Nach Stebbins werden 50 g des filtrierten Fettes in einem engen Becherglase auf dem Wasserbade geschmolzen, 5—10 g fein gepulverte Walkererde (weißer Bolus) eingerührt, 2—3 Minuten lang sorgfältig durchgerührt und bis zum völligen Absitzen auf dem Wasserbade belassen. Man gießt möglichst viel Fett ab, gibt 20 ccm Benzol zu, rührt durch, läßt absitzen, gießt das Benzol

---

1) The Analyst 11. 163.
2) ibid. 12. 70.
3) Journ. Amer. Chem. Soc. 9. 41.

auf ein Filter ab und wiederholt das Waschen mit Benzol, bis alles Fett entfernt ist. In den Filtraten ist auf Karotin zu prüfen. Die Walkererde wird auf dem Wasserbade von Benzol befreit, dreimal mit ca. 20 ccm 94⁰/₀igem Alkohol ausgekocht, die Auszüge in einer tarierten Schale verdampft, der Rückstand wird bei 100⁰ C. getrocknet und gewogen.

Zur Erkennung der Natur des Farbstoffes werden die auf dem einen oder anderen Wege erhaltenen, alkoholischen Auszüge verdampft und die Rückstände geprüft.

Nach dem Berichte des Pariser städtischen Laboratoriums hat man vornehmlich auf Kurkuma, Orleans und Safran zu prüfen.

Bei Gegenwart von Kurkuma wird der Rückstand mit einigen Tropfen Ammoniak braungelb, mit Salzsäure rotbraun.

Orleans gibt einen braunroten Rückstand, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst.

War die Butter mit Safran gefärbt, so entsteht ein orangefarbiger Niederschlag, wenn man den in wenig Wasser gelösten Rückstand mit Bleiessig versetzt.

Die beiden erstgenannten Farbstoffe werden gegenwärtig in Frankreich am meisten verwendet, indem unter dem Namen „Jaune gras" (Fettgelb) ein Präparat zum Färben der Butter in den Handel kommt, welches durch Digestion von Orleans mit Sesamöl hergestellt wird. Man fügt demselben auch Kurkuma hinzu, um orangegelb oder strohgelb zu erzielen. 5 Tropfen der filtrierten Mischung reichen hin, um 1 kg Butter zu färben.

Leeds[1]) löst 100 g Butter oder Kunstbutter in 300 ccm reinem Petroleumäther von 0·638 spez. Gew., trennt die Lösung im Scheidetrichter von Wasser und Salz und wäscht darin wiederholt mit Wasser, im ganzen mit 100 ccm.

Die Lösung wird im Winter im Freien, im Sommer in eiskaltem Wasser 12—15 Stunden stehen gelassen, wobei viel Stearin auskristallisiert, sodann klar abgegossen und mit 50 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge geschüttelt, wodurch die Farbstoffe dem Petroleumäther entzogen werden. Die wäßrige Schichte wird abgelassen, sehr sorgfältig mit Salzsäure versetzt, bis die Lösung gegen Lackmus eben sauer reagiert, und dadurch die Farbstoffe mit einer ganz geringen Menge Fettsäuren gefällt. Man filtriert sie auf ein tariertes Filter, wäscht mit kaltem Wasser, trocknet und wägt.

Von „Butterfarben" werden 5 g in 20—25 ccm Petroleum-

---

[1]) The Analyst 12. 150.

äther gelöst, und die Lösung wird mit 10 ccm einer 4 %igen Kalilösung geschüttelt.

Zur Unterscheidung der Farbstoffe verwendet Leeds deren alkoholische Lösung, von welcher er 2—3 Tropfen mit ebenso viel von den Reagentien zusammenmischt (s. d. folgende Tabelle).

Farbstoff	Konzentrierte Schwefelsäure	Konzentrierte Salpetersäure	Salpetersäure u. Schwefelsäure	Konzentrierte Salzsäure
Orleans	Indigoblau, geht in Violett über	Blau, beim Stehen farblos	Wie mit Salpetersäure	Unverändert, schmutziggelb oder braun
Orleans mit entfärbter Butter	Blau, dann grün und violett	Blau, dann grün und farblos	Entfärbt	Ebenso
Kurkuma[1])	Rein violett	Violett	Violett	Violett, beim Verdampfen der Salzsäure kehrt die ursprüngliche Farbe wieder
Kurkuma mit entfärbter Butter	Violett bis purpurn	Violett bis rötlich violett	Wie mit Salpetersäure	Sehr schön violett
Safran	Violett b. kobaltblau, dann schnell rötlichbraun	Hellblau, wird schnell rötlichbraun	Wie mit Salpetersäure	Gelb, dann schmutziggelb
Safran mit entfärbter Butter	Dunkelblau, wird schnell rötlichbraun	Blau, dann grün und braun	Blau, wird schnell purpurn	Ebenso
Mohrrübe	Umbrabraun	Entfärbt	Gibt Dämpfe von salpetriger Säure und Geruch nach verbranntem Zucker	Unverändert
Mohrrübe mit entfärbter Butter	Rötlichbraun bis purpurn, ähnlich Kurkuma	Gelb, dann entfärbt	Wie mit Salpetersäure	Bräunlich
Ringelblume	Dunkel violettgrün, bleibend	Blau, geht sofort in schmutzig gelbgrün über	Grün	Grün bis gelblichgrün

[1]) Kurkuma wird mit Ammoniak rötlichbraun, nach dem Vertreiben des Ammoniaks kehrt die Farbe wieder.

Farbstoff	Konzentrierte Schwefelsäure	Konzentrierte Salpetersäure	Salpetersäure u. Schwefelsäure	Konzentrierte Salzsäure
Safflorgelb	Hellbraun	Teilweise entfärbt	Entfärbt	Unverändert
Anilingelb	Gelb	Gelb	Gelb	Gelb
Martiusgelb	Blaßgelb	Gelb mit rötlichem Niederschlag	Gelb	Gelber Niederschlag, welcher beim Behandeln mit Ammoniak u. Glühen verpufft
Viktoriagelb	Teilweise entfärbt	Teilweise entfärbt	Teilweise entfärbt	Die Farbe kehrt beim Neutralisieren mit Ammoniak wieder.

Vandriken[1]) mischt 2 ccm Butterfett mit dem gleichen Volumen Äther und fügt 10 Tropfen Amylnitrit hinzu. Butter, die keinen künstlichen Farbstoff enthält, wird dabei vollständig entfärbt, Mohrrübensaft und Kurkuma werden nicht verändert, Safranfarbe wird schwach verändert, Orleans wird entfärbt.

Untersuchung des Butterfettes.

a) Bestimmung des Säuregehaltes.

Der Säuregrad feiner Butter schwankt nach Köttstorfer zwischen 3^0 und $4{\cdot}9^0$ (Anzahl Kubikcentimeter $\frac{n}{1}$-Lauge, welche zur Neutralisation von 100 g Fett gebraucht werden). Alte Butter enthält mehr freie Fettsäuren. B. Fischer[2]) beanstandet schon Proben mit 5·4—6 Säuregraden. Nach Stockmeyer und Merkel[3]) ist Butter von 8 Säuregraden im Handel zu beanstanden; Mansfeld[4]) beanstandet Butterproben mit 8 Säuregraden und erklärt solche mit 10 Säuregraden bereits für ungenießbar.

Solange eine schädliche, physiologische Wirkung der freien Fettsäuren in nicht ranzigem Butterfett nicht nachgewiesen ist, kann jedoch im allgemeinen eine Butter auf Grund des Säuregehaltes allein nicht als verdorben erklärt werden.[5]) Nach dem

[1]) Apoth.-Ztg. 1901. 375.
[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1890. 697.
[3]) Schweißinger, Zeitschr. f. ang. Chem. 1890. 697.
[4]) Chem.-Ztg. 1894. 764.
[5]) Vereinb. z. einh. Unters. u. Beurt. von Nahrungs- u. Genußmitteln für das Deutsche Reich 1897. 98.

Bericht der Jahresversammlung schweizerischer anal. Chemiker[1]) soll denn auch erst Butter beanstandet werden, welche mehr als 10 Säuregrade aufweist und ranzig riecht und schmeckt. Umgekehrt kann eine Butter verdorben und wegen widerlichen Geschmackes ungenießbar sein, ohne einen hohen Säuregrad zu zeigen; es ist dies besonders dann der Fall, wenn sie im Sonnenlichte oder in der Wärme aufbewahrt worden war (s. Rancidität).

Die Acidität der Butter rührt nach Bondzynski und Rufi[2]) der Hauptmasse nach von unlöslichen Fettsäuren her, wie die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Analysenresultate einiger Butterproben, welche mit Wasser umgeschmolzen wurden, und wo sowohl Fett als auch Waschwasser untersucht wurden, zeigen:

Probe No.		Verbrauch an ccm $^1/_{20}$-Normallauge für 10 g Butterfett	Verbrauch an ccm $^1/_{20}$-Normallauge für die löslichen Säuren	Freie, feste Fettsäuren in Proz.	Freie Ölsäure in Proz.
1		5·48 ccm	—	—	—
2		5·51 „	—	0·50	0·17
3	22. Mai	4·90 „	—	0·27	0·159
3	1. Juni	11·40 „	—	1·29	0·47
3	11. Juni	30·00 „	1·6	3·60	0·71

b) Prüfung auf Verfälschungen,

Vorproben.

Auf der verschiedenen Löslichkeit des Butterfettes und der zu seiner Verfälschung benutzten anderen Fette begründen sich die folgenden Butterproben.

Hoorn[3]) löst 1 g der Probe in 7 ccm Petroleumäther und läßt einige Stunden im wohlverschlossenen Fläschchen bei 10° bis 15° C. stehen. Butterfett bleibt gelöst, Kalbsfett, Talg, Schweineschmalz scheiden sich aus. Taylor[4]) benützt den Petroläther unter anderen Verhältnissen zur Unterscheidung von Butter und Margarine. Stern[5]) hat jedoch die Taylorsche Probe verworfen.

Münzel[6]) löst 1 g des Fettes in 12·5 g absoluten Alkohols (von 0·797 spez. Gew.) im Wasserbade und verschließt mit einem Korke, in den ein bis an den Boden der Eprouvette reichendes Thermometer eingesetzt ist. Man nimmt die Eprouvette heraus,

---

[1]) Chem.-Ztg. 1894. 1480.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1890. 1.
[3]) ibid. 11. 334.
[4]) The Analyst 1890. 15. 96.
[5]) Chem.-Ztg. 1893. 1550.
[6]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 436.

trocknet sie rasch ab und beobachtet, bei welcher Temperatur das Fett zu erstarren anfängt.

Münzel erhielt folgende Resultate:

	Beginn des Erstarrens
Reine Butter	34° C.
„ „ mit 10 % Pferdefett . .	37 „
„ „ „ 20 „ „ . . .	40 „
„ „ „ 30 „ „ . . .	44 „
„ „ „ 10 „ Talg	40 „
„ „ „ 20 „ „	43 „
„ „ „ 30 „ „	46 „
„ „ „ 10 „ Schweinefett . .	38 „
„ „ „ 20 „ „ . .	41 „
„ „ „ 30 „ „ . .	43 „
Margarinebutter	56 „
Butter mit 25 % Oleomargarin . . .	40 „
„ „ 50 „ „	48 „

Horsley,[1]) Ballard, Husson, Filsinger[2]) haben die verschiedene Löslichkeit reiner und verfälschter Butter in Äther oder Ätheralkohol zur Butterprüfung verwendet. E. Scheffer[3]) hält eine Mischung von 40 Vol. Fuselöl und 60 Vol. Äther von 0·725 spez. Gew. für denselben Zweck geeignet.

Dubois und Padé empfehlen die verschiedene Löslichkeit der Fettsäuren in Alkohol und in Benzol zur Butteruntersuchung.

Bockairy[4]) verwendet Toluol und Alkohol gleichzeitig zur Unterscheidung von Butter von minderwertigen Fetten. Violette[5]) erhielt jedoch mit dem Verfahren von Bockairy keine guten Resultate.

Nach Allen kann Valentas Eisessigmethode S. 509 zur Butterprüfung verwendet werden. Erhitzt man nämlich 3 ccm Butterfett mit ebenso viel Eisessig und rührt mit dem Thermometer, so beobachtet man, daß bei Kuhbutter bei 56°—61·5° C. Trübung eintritt, bei Margarinbutter aber schon bei 98°—100° C.

Crook[6]) verwendete Karbolsäure als Lösungsmittel, seine Angaben wurden von Lenz im wesentlichen bestätigt:

0·648 g des filtrierten Fettes werden in einem kubizierten Reagenszylinder durch Einstellen in Wasser von ca. 66° C. ge-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 100.
[2]) ibid. 19. 236.
[3]) Pharm. Rundschau 1886. 248.
[4]) Bull. Soc. Chim. 49. 331; Chem.-Ztg. Rep. 1888. 83.
[5]) Chem.-Ztg. 1894. 18. 639.
[6]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 369.

schmolzen, mit 1·5 ccm flüssiger Karbolsäure (bestehend aus 373 g kristallisierter Karbolsäure und 56·7 g Wasser) geschüttelt und im Wasserbade erwärmt, bis die Mischung durchsichtig geworden ist. Nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hat man entweder eine klare Lösung (Butter), oder zwei, durch eine klare Scheidelinie getrennte Schichten (Rinder-, Hammel-, Schweinefett). Das Volumen der unteren Schicht beträgt bei:

	Crook	Lenz
Rinderfett . . .	49·7 %	— %
Hammelfett . .	44·0 „	39·1 „
Schweinefett . .	49·6 „	37·0 „

Nach genügender Abkühlung zeigt sich mehr oder weniger Absatz in der oberen Schichte. Bei 5 % Schweinefett beobachtete Lenz die Trennung in zwei Schichten nicht mehr, jedoch traten nach 24 Stunden kristallinische Trübungen in etwas anderer Art als bei Butter auf.

Nach Bischoff [1]) sollen Butter und Margarine durch eine Schmelzprobe unterschieden werden können.

Nach E. Reich [2]) kann zur Bischoffschen Schmelzprobe folgendes bemerkt werden.

1. Schmilzt eine Butter absolut durchsichtig, so ist fast mit Sicherheit anzunehmen, daß eine Naturbutter vorliegt.

2. Schmilzt die Probe leicht trübe, so ist auch mit großer Wahrscheinlichkeit reine Naturbutter anzunehmen. In seltenen Fällen mag es sich um eine mäßige Beimischung von Margarine handeln.

3. Schmilzt eine Butter stark trübe, so ist die Wahrscheinlichkeit eines Margarinzusatzes anzunehmen, es ist jedoch die Möglichkeit, daß Naturbutter vorliegt, nicht ausgeschlossen.

4. Schmilzt eine Probe vollkommen undurchsichtig, so ist auf Margarine oder eine Mischung von Butter mit mehr als 50 % Margarine zu schließen.

Maßgebend ist jedoch allein die Analyse, und die Schmelzprobe nach Bischoff kann nur zur Orientierung benutzt werden.

Bein und Hehner [3]) haben die Bischoffsche Schmelzprobe für unbrauchbar erklärt.

Prozeß- oder Renovated Butter schmilzt wie Margarine ein, riecht aber wie Butter.

Die Bischoffsche Schmelzprobe ist im September 1896 den

---

[1]) Chem.-Ztg. 1893. 1550.
[2]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1895. 478.
[3]) Chem.-Ztg. 1893. 1550.

Polizeibehörden Preußens als Vorprobe zur Erkennung verdächtiger Proben vorgeschrieben worden, und die Polizeiorgane sind mit kleinen Apparaten ausgerüstet worden, mit welchen die Schmelzprobe leicht ausgeführt werden konnte.

Brullé[1]) wollte Samenöle in Butter mit Hilfe einer alkoholischen Silberlösung erkennen, Mariani[2]) und andere haben jedoch gezeigt, daß ranzige Butter und ebensolche Margarine und Schweinefett gleichfalls Reduktionen bewirken.

Zum Nachweise von tierischen Fetten in Butterfett bestimmt Brullé die Unterschiede in der Härte des mit rauchender Salpetersäure unter genau einzuhaltenden Bedingungen behandelten Fettes, welche mit Hilfe des „Oleogrammeters" ermittelt werden.

Lobry de Bruyn[3]) und andere haben jedoch mit dem Brulléschen Verfahren keine guten Resultate erzielt.

Eine von Pennetier[4]) angegebene und von Pouchet empfohlene Vorprobe bei der Prüfung von Butterfett beruht auf der Anwendung des Polarisationsmikroskopes.

Zwischen einem Objektträger und einem Deckglase wird eine kleine Menge der zu untersuchenden Butter zerquetscht, über das so erhaltene, durchsichtige Präparat ein $^1/_5$ mm dickes Blättchen Selenit gelegt und dann unter dem Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Nikols untersucht.

Bei reiner, frischer Butter zeigt sich im Gesichtsfelde ein Aggregat von sehr feinen Körnchen, welche gleichförmig rötlich bis violett gefärbt sind. Margarine oder mit Margarine versetzte Butter zeigt regenbogenartig gefärbte Körner. Geschmolzene oder alte Butter zeigen jedoch ähnliche Färbungen, ebenso wie Butterproben, welche Zusätze von Borsäure, Salicylsäure, Milchzucker, Traubenzucker etc. erhalten haben.[5]) Butter, welche während des Aufbewahrens die kristallinische Struktur angenommen hat, zeigt gleichfalls Färbungen wie Margarine.

Es reicht sohin auch diese Methode nicht aus, um mit Sicherheit Verfälschungen nachweisen zu können.

Nach Drumel[6]) entfärbt sich jede Butter, auch wenn sie mit Pflanzenfarbstoffen gefärbt ist, bei stärkerem Erhitzen und nimmt nach dem Erkalten das Aussehen des Schweineschmalzes

---

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 1893. 166; aus Compt. rend. 1893. 16. 1255.

[2]) Chem.-Ztg. Rep. 1893. 55; aus Selmi 1893. 3. 38.

[3]) Chem.-Ztg. 1894. 1334.

[4]) Staz. sperim. agrar. ital. 1892. 22. 131 u. 23. 38; durch Chem.-Ztg. Rep. 1893. 17. 7.

[5]) Besana, Staz. sperim. agrar. ital. 1894. 26. 601.

[6]) Bull. assoc. belge chim. 1897. 411.

an; Margarine und mit Margarine gemischte Butter verhalten sich nicht so.

Die wichtigste Vorprobe ist die Sesamölprobe, da, wie bereits angeführt worden ist, die zum Verfälschen der Streichbutter dienende Margarine nach den in Deutschland und Österreich bestehenden, gesetzlichen Vorschriften mindestens 10 Gewichtsteile Sesamöl in 100 Gewichtsteilen Fett enthalten muß. Die Sesamölprobe wird nach der amtlichen Vorschrift in der folgenden Weise ausgeführt: 20—30 g Butter werden in einem Probierröhrchen durch Einstellen in Wasser von 50°—80° C. geschmolzen. Nachdem sich das Wasser aus der Butter am Boden abgesetzt hat, gießt man das darüberstehende Fett auf ein trockenes Filter und sammelt das abfließende, klare Fett in einem reinen und trockenen Probierröhrchen. 10 ccm des filtrierten, geschmolzenen Fettes werden in einem kleinen, zylindrischen Scheidetrichter mit 10 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1·125 etwa eine halbe Minute geschüttelt.

a) Ist nach dem Absetzen der Flüssigkeit die untere Salzsäureschichte nicht rot gefärbt, so läßt man die Salzsäure durch den durchbohrten Hahn des Scheidetrichters abfließen, gießt 5 ccm des in dem Scheidetrichter enthaltenen Fettes in einen kleinen, eingeteilten Glaszylinder, setzt 0·1 ccm einer alkoholischen Furfurollösung (1 Vol. Furfurol in 100 Vol. absoluten Alkohols gelöst) und 10 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1·19 zu, schüttelt den Inhalt des Zylinders eine halbe Minute kräftig durch und läßt kurze Zeit stehen. Ist die am Boden sich absetzende Salzsäure mehr oder weniger stark rot gefärbt, so enthält die Butter Sesamöl, bezw. Margarine. Da aber, wie die folgenden Ausführungen zeigen, manche Momente, die bei der Reaktion in Betracht kommen, noch nicht genügend geklärt sind, ist eine Bestätigung des Befundes durch eine genaue, chemische Untersuchung erforderlich. Ist die am Boden sich absetzende Salzsäure farblos, so ist noch nicht bewiesen, daß die Butter rein ist, insbesondere dann nicht, wenn es sich um Butterschmalz (Schmelzbutter) handelt. Es muß auch in diesem Fall die genaue, chemische Untersuchung vorgenommen werden.

b) Ist nach dem Absetzen der Flüssigkeit die untere Salzsäureschichte rot gefärbt, so müssen die Körper, welche die Rotfärbung verursachen (Azofarbstoffe oder Kurkuma) entfernt werden. Zu diesem Behufe läßt man die Salzsäure abfließen, schüttelt das in dem Scheidetrichter enthaltene Fett wieder eine halbe Minute lang mit 10 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1·125, läßt die Salzsäure absitzen und abfließen und wiederholt die Behandlung des

Fettes mit der Salzsäure so lange, bis letztere nicht mehr rot gefärbt ist. Meist tritt dies nach 2—3maligem Schütteln ein. Man prüft alsdann 5 ccm des Fettes mit alkoholischer Furfurollösung und mit Salzsäure, wie unter a) beschrieben worden ist.

Gegen die Kennzeichnung der Margarine durch Sesamöl sind die verschiedensten Bedenken erhoben worden.

Scheibe[1]) und Siegfeld[2]) behaupten, daß bei längerer Verfütterung von Sesamkuchen Sesamöl, bezw. der Körper, welcher mit Furfurol und Salzsäure die rote Färbung gibt, in das Milchfett übergehen. Baumert und Falke,[3]) Weigmann,[4]) Ramm und Mintrop,[5]) die ihre Versuche im Auftrage des Kaiserlichen Gesundheitsamtes ausgeführt haben, Kerp,[6]) van Engelen und P. Wauters,[7]) J. Wauters[8]) und Thorpe[9]) haben dagegen gefunden, daß dies nicht der Fall ist.

Siegfeld[10]) hat ferner darauf aufmerksam gemacht, daß viele Butterfarben mit Sesamöl hergestellt werden, und daß daher durch die zugesetzte Butterfarbe eine leichte Reaktion bewirkt werden kann. Dieser Umstand ist aber ziemlich belanglos, weil gewöhnlich nur sehr geringe Mengen Butterfarbe zugesetzt werden, und weil sich die Verwendung sesamölhaltiger Farben leicht vermeiden läßt.

Soltsien hat gezeigt, daß die Furfurolsalzsäurereaktion bei ranzigem Fett versagt, und Siegfeld[10]) hat noch hinzugefügt, daß die Reaktion mit der Zeit nachläßt, ohne daß das Öl ranzig wird. Diesbezügliche Versuche, welche in der chemischen Untersuchungsanstalt der Stadt Dresden[11]) ausgeführt worden sind, haben ergeben, daß diese Beobachtung zwar richtig ist, daß die Reaktion aber noch nach $^3/_4$ Jahren hinreichend deutlich eintritt.

Auch gegen die Ausführung der Sesamölprobe, wie sie die amtlichen Vorschriften angeben, sind verschiedene Einwände gemacht worden.

Siegfeld[10]) erhebt beispielsweise den Einwand, daß mit der

---

[1]) Milchztg. 1897. 745.
[2]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 144.
[3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1898. 665; durch Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 251.
[4]) Milchztg. 1898. 404.
[5]) ibid. 1898. 257.
[6]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 157.
[7]) Bull. assoc. belge des chim. 1899. 289.
[8]) ibid. 1899. 404.
[9]) The Analyst 1898. 255.
[10]) Milchztg. 1899. 16.
[11]) Chem.-Ztg. 1900. 1019.

Salzsäure vom spez. Gew. 1·19 noch eine intensive Färbung auftreten kann, wenn man glaubt, mit der Salzsäure vom spez. Gew. 1·125 den ganzen künstlichen Farbstoff, der sich mit der Salzsäure allein rötet, entfernt zu haben, und er weist andererseits auch darauf hin, daß durch zu häufiges Schütteln mit Salzsäure der die Furfurolsalzsäurereaktion gebende Körper ganz ausgewaschen werden kann, so daß die Furfurolsalzsäurereaktion trotz dem Vorhandensein von Sesamöl ganz versagen kann.

Soltsien[1]) weist ferner nach, daß man das Margarinefett nicht in der vorgeschriebenen Weise mit Salzsäure ausschütteln kann, ohne es dauernd bei einer Temperatur von 50°—60° C. zu erhalten; daß aber erwärmte Salzsäure besonders rasch den Stoff auszieht, welcher mit Furfurol und Salzsäure die rote Farbe gibt. Er macht auch darauf aufmerksam, daß die nach den amtlichen Anweisungen hergestellte Furfurollösung an und für sich mit Salzsäure vom spez. Gew. 1·19 allmählich in der Kälte und sehr rasch in der Wärme eine Rotfärbung gibt, welche leicht zu Irrtümern führen kann. Auch Schumacher-Kopp[2]) hat gefunden, daß sich besonders manches Furfurol (unreines oder zersetztes) schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure rot färbt. Es empfiehlt sich daher, stets parallel mit der Hauptprobe eine blinde Probe mit Furfurol und Salzsäure allein auszuführen. Kerp[3]) hat bestätigt, daß auch reines Furfurol bei höherer Temperatur mit Salzsäure allein eine rote Färbung gibt, und betont, daß die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden muß, und daß es nicht statthaft ist, Fett, das beim Schütteln mit Salzsäure erstarrt ist, durch Einsetzen in heißes Wasser wieder zu verflüssigen. Amthor[4]) hat gefunden, daß die Eiweißkörper der Butter mit Furfurol und Salzsäure eine der Sesamölreaktion ähnliche Reaktion geben; es darf daher zur Prüfung auf Sesamöl nur solches Butterfett verwendet werden, das durch sorgfältiges Filtrieren von den Eiweißkörpern vollständig befreit ist.

Soltsien[5]) hat zur Prüfung auf Sesamöl auch die sehr gute Zinnchlorürprobe vorgeschlagen. (S. Sesamöl.) Zur Prüfung von Margarine wird die Probe am besten in der folgenden Weise ausgeführt: Zu 2—3 Teilen Fett, die in einem Reagensglase durch Einsetzen in ein mäßig warmes Wasserbad geschmolzen worden

[1]) Zeitschr. f. öff. Chem. 1897. 494; Pharm. Ztg. 1897. 42. 837.
[2]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 204.
[3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1899. 473.
[4]) ibid. 1900. 233.
[5]) Zeitschr. f. öff. Chem. 1897. 63.

sind, gibt man 1 Teil salzsaure Zinnchlorürlösung, schüttelt kräftig durch, läßt absitzen und taucht dann das Gläschen, soweit es die Zinnchlorürlösung anfüllt, in siedendes Wasser. Ist Sesamöl vorhanden, so zeigt die Zinnchlorürlösung je nach dem Gehalt an Sesamöl eine hellhimbeer- bis dunkelweinrote Färbung. Durch Kurkumafarbstoff wird die Reaktion nicht gestört, da die durch Kurkuma verursachte, karmoisinrote Färbung in der Kälte auftritt und in der Wärme verschwindet. Reinsch[1]) und Beythien[2]) empfehlen die Zinnchlorürprobe.

Spezifisches Gewicht.

Es ist bereits erwähnt worden, daß das spezifische Gewicht raffinierte Verfälschungen nicht erkennen läßt; es bietet aber immerhin einen wertvollen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Butter und wird daher noch vielfach bestimmt.

Das spezifische Gewicht des Butterfettes ist höher als das der meisten zur Verfälschung verwendeten Fette. Die Bestimmung bei gewöhnlicher Temperatur, wie sie Casamajor[3]) empfiehlt, ist jetzt allgemein aufgegeben, man ermittelt das spezifische Gewicht des geschmolzenen Butterfettes zumeist bei 100° C. Über die Art der Ausführung s. S. 108 ff.

Das spezifische Gewicht des reinen Butterfettes ist ziemlich konstant, für die kleinen Abweichungen gilt nach Adolf Mayer die Regel, daß der höheren Reichert-Meißlschen Zahl auch das größere, spezifische Gewicht entspricht.

Bell bestimmt das spezifische Gewicht der Probe bei 37·8° C. = 100° F., bei welcher Temperatur das spezifische Gewicht der Butter bei 0·911—0·913, das von Oleomargarin und anderen Fetten bei 0·90136—0·90384 liegt.

Königs nimmt die Bestimmung bei 100° C. vor und findet für reine Butter 0·866—0·868, für verfälschte Butter und andere Fette 0·859—0·865 spezifisches Gewicht (Wasser von 15° = 1).

Sell[4]) hat ebenfalls das auf Wasser von 15° C. bezogene spezifische Gewicht bei 100° C. bestimmt und folgende Werte gefunden:

Butterfett . . .	0·866—0·868
Rinderfett . . .	0·859—0·8605
Schweinefett . .	0·860—0·8605
Oleomargarin .	0·859—0·860

[1]) Chem. Untersuchungsamt d. Stadt Altona, Bericht, Chem.-Ztg. 1900. 998.
[2]) Chem. Untersuchungsamt d. Stadt Dresden, Bericht, Chem.-Ztg. 1900. 1019.
[3]) Chem. Centralbl. 1882. 252.
[4]) Mitt. des Kais. Gesundheitsamtes I. 504.

Sell toleriert im Marktverkehr noch Butter von 0·865 bis 0·866 spezifischem Gewicht bei 100° C., nicht aber solche von 0·865.

Allen findet das spezifische Gewicht bei 99° C., bezogen auf Wasser von 15° C., für Butterfett: 0·867—0·870, für Oleomargarin 0·8585—0·8625.

Alle Angaben stimmen somit befriedigend untereinander überein.

Das spezifische Gewicht bei 100° C., bezogen auf Wasser von 100° C., ist von Bell, Muter und Allen bestimmt worden:

	Bell	Muter	Allen
Butterfett . .	0·9094—0·9140	0·9105—0·9138	0·9099—0·9132
Oleomargarin	0·9014—0·9038	0·903 —0·906	0·902 —0·905

Violette[1]) hat vorgeschlagen, das Gewicht von einem Kubikcentimeter Butter bei 100° C. im luftleeren Raume zu ermitteln (reelle Dichte). Nach seinen Angaben schwankt dasselbe für reine Butter zwischen 0·86320 und 0·86425 und für Margarine zwischen 0·85766 und 0·85865. Die reelle Dichte von Mischungen ist genau das Mittel der beiden reellen Dichten der Komponenten.

Bei Heunahrung liefern die Kühe Butterfett von geringerer, reeller Dichte (0·86320), bei Nahrung, welche reich an Nährstoffen ist, solche mit 0·86425. Eine Butter von einer schlecht genährten Kuh zeigte die reelle Dichte 0·86265.

Im allgemeinen wechseln die spezifischen Gewichte der Butter aus derselben Gegend um dieselbe Jahreszeit nur wenig. Die untere Grenze der reellen Dichte für Butter wird von Violette zu 0·86265 angegeben.

Nach Adolf Mayer, welcher mit gewöhnlichen Aräometern bei 100° C. (oder richtiger bei der Siedetemperatur des Wassers) mißt und dabei Zahlen erhält, die natürlich keinen absoluten, sondern nur einen relativen Wert besitzen, muß man bei diesen Messungen auch den Barometerstand berücksichtigen, indem das spezifische Gewicht bei einer Differenz von 2 mm im Barometerstande schon um 0·0001 differiert, somit für die häufig vorkommende Differenz von 40 mm schon um 0·002, während der ganze Unterschied zwischen Natur- und Kunstbutter nur 0·007 beträgt.

Skalweit[2]) hat nach der S. 115 beschriebenen Methode die „scheinbare Dichte“ einiger Fette bei verschiedener Temperatur ermittelt. Die Differenzen sind bei 35° C. die größten, weshalb er diese Temperatur zur Prüfung empfiehlt.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1894. 18. 639.
[2]) Repert. f. analyt. Chemie 1887. 6.

Temperatur	Schmalz	Margarin	Kunstbutter	Kuhbutter
35° C.	0·9019	0·9017	0·9019	0·9121
50 „	0·8923	0·8921	0·8923	0·9017
60 „	0·8859	0·8857	0·8858	0·8948
70 „	0·8795	0·8793	0·8793	0·8879
80 „	0·8731	0·8729	0·8728	0·8810
90 „	0·8668	0·8665	0·8663	0·8741
100 „	0·8605	0·8601	0·8598	0·8672

Nach Moore läßt sich eine Verfälschung der Butter mit einer Mischung von Oleomargarin und Kokosöl auf diese Weise nicht nachweisen, da das spezifische Gewicht des Kokosnußöles (0·9167 bei 37·7° C.) genügend hoch ist, um die Mischung auf das spezifische Gewicht der Butter (0·911 bei 37·7° C.) zu bringen.

Dasselbe gilt von Verfälschungen mit anderen Pflanzenölen, namentlich mit Erdnußöl, Sesamöl und Mohnöl, doch sind derartige Zusätze auf anderem Wege (Farbenreaktionen etc.) leicht zu erkennen.

Refraktometrische Untersuchung.

Alexander Müller[1]), Skalweit,[2]) sowie Amagat und Jean,[3]) Hefelmann,[4]) Mansfeld[5]) und andere haben die refraktometrische Untersuchung zur Butterprüfung empfohlen.

Jean[6]) präpariert die Butterprobe zur Untersuchung im Oleorefraktometer wie folgt: 25—30 g der Probe werden in einer Porzellanschale bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur geschmolzen, durchgerührt, absitzen gelassen, unter Dekantation das geschmolzene Fett über Baumwolle durch einen Heißwassertrichter filtriert und noch warm in das Prisma des Apparates gebracht. Hierauf wird mit dem Thermometer gerührt, bis das Fett die Temperatur von 45° C. angenommen hat und die Ablenkung beobachtet.

Äther darf zur Reinigung des Fettes nicht verwendet werden. Naturbutter zeigt eine Ablenkung von 30 Oleorefraktometergraden nach links, Ochsennierenfett von 17°, Margarine von 14° bis 15°.

Sehr zahlreiche Butterproben französischer und belgischer Herkunft schwankten zwischen 29° und 31°. Lobry de Bruyn und

[1]) Archiv d. Pharm. 1886. 210.
[2]) Repertorium der analyt. Chemie 1886. 181. 235.
[3]) Compt. rend. 109. 616; Rev. intern. des fals. 1891. 4. 83. 99.
[4]) Pharm. Centralh. 35. 469.
[5]) Forschungsberichte über Lebensmittel u. ihre Bez. zur Hyg., über for. Chem. u. Pharmakogn. I. Jahrg. Heft 3.
[6]) Chimie analytique des matières grasses, Paris 1892. 465.

Leent fanden für holländische Butter Ablenkungen von —25° bis —30°, für Margarine solche von —10° bis —20° und für Kokosbutter —52°, so daß Gemische von Kokosbutter und Margarine auf diesem Wege nicht von Naturbutter zu unterscheiden sind.

Jean hat nachgewiesen, daß Ablenkungen bis zu —25° herab bei reiner Butter dann vorkommen können, wenn die Tiere mit Ölkuchen, namentlich Leinölkuchen gefüttert werden. In solchen Fällen ist eine chemische Analyse der Probe vorzunehmen.

Zusätze von Pflanzenölen sind auf refraktometrischem Wege verhältnismäßig leicht zu entdecken, da dieselben Ablenkungen nach rechts geben. Bei derartigen Zusätzen gibt das Oleorefraktometer nach Jean sogar bessere Resultate als die Reichert-Meißlsche Zahl.

Ellinger[1]) hat zu verschiedenen Jahreszeiten eine Anzahl von Butterproben mit Amagat und Jeans Oleorefraktometer untersucht und folgende mittlere Ablenkungen gefunden:

Februar bis Juni	—30·5°
September und Oktober . . .	—27°
November	—30·5°
Dezember	—33°

Nach seinen Untersuchungen liegen die Grenzwerte für reine Butter sohin ebenso wie nach denjenigen von Violette[2]) weiter auseinander. Letzterer gibt dieselben mit —26° bis —33° an.

Weite Verbreitung hat das Butterrefraktometer von Zeiß (s. S. 135) zur Butterprüfung gefunden. Es ist von Wollny, Mansfeld[3]) u. a. zur Butterprüfung besonders empfohlen worden, und es ist auch in der amtlichen Anweisung zur Untersuchung der Fette für das Deutsche Reich zur Butterprüfung vorgeschrieben.

Das Butterrefraktometer ist eine Abänderung des Abbeschen Refraktometers, bei welchem die Prismen durch einen Strom warmen Wassers auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden können.

In Fällen, wo ein häufiger Gebrauch des Instruments notwendig erscheint, empfiehlt es sich, eine Vorrichtung zur Erzeugung des Warmwasserstromes anzuwenden, welche bequemer in ihrem Gebrauch ist, und gestattet, für beliebig lange Zeit die Temperatur des durchfließenden Wassers annähernd konstant zu erhalten.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 44. 157.

[2]) Chem.-Ztg. 1894. 18. 639.

[3]) Forschungsberichte üb. Lebensmittel u. ihre Beziehungen zur Hygiene üb. forens. Chem. u. Pharmakogn. I. Jahrg. Heft 3.

Als solche Vorrichtung kann der von der Firma Zeiß in Jena für diesen Zweck konstruierte Heizapparat empfohlen werden, welcher auch in der erwähnten amtlichen Anweisung beschrieben ist. (S. S. 137.)

Zur Beleuchtung des Apparates dient das Tageslicht oder Lampenlicht.

Bei Benützung des Apparates wird das Prismengehäuse geöffnet und die eine Hälfte des Prismengehäuses zur Seite gelegt. Die Prismen werden nun mit weicher, reiner Leinwand unter Benützung von etwas Alkohol oder Äther mit größter Sorgfalt gereinigt und die ersten zwei bis drei Tropfen des geschmolzenen, filtrierten, klaren Butterfettes auf die Prismenfläche des in dem einen Gehäuseteil enthaltenen Prismas gebracht, wobei der Beobachter zweckmäßig den Apparat mit der linken Hand so weit aufrichtet, daß die genannte Fläche nahezu horizontal zu liegen kommt. Nachdem der Apparat wieder geschlossen wurde, wird der Spiegel derart gestellt, daß die Grenzlinie, welche den links gelegenen, hell erleuchteten Teil des Gesichtsfeldes von dem rechts gelegenen, dunklen trennt, deutlich zu sehen ist.

Nun überzeugt man sich, daß der Zwischenraum zwischen den Prismenflächen überall gleichmäßig mit Butterfett ausgefüllt ist. Die Grenzlinie nähert sich in kurzer Zeit, meist schon nach einer Minute einer festen Lage. Man notiert alsdann das Aussehen der Grenzlinie und die Lage derselben auf der 100teiligen Skala, wobei die Zehntel Skalenteile noch bequem durch Schätzung ermittelt werden können, und liest gleichzeitig den Stand des Thermometers ab.

Naturbutter unterscheidet sich in dem Apparate von den zur Verfälschung verwendeten Fetten sowohl in der Refraktion, als auch in der Dispersion.

Nach Wollny[1]) zeigt Naturbutter im Butterrefraktometer eine Ablenkung von 49·5—54 Skalenteilen. Außerdem erscheint der Rand der scharfen Grenzlinie für die totale Reflexion bei reiner Butter völlig ungefärbt, bei Margarine, welche ein größeres Dispersionsvermögen besitzt, blau, bei Fetten mit geringerem Zerstreuungsvermögen rotgelb. Das Auftreten eines gefärbten, namentlich eines blauen Saumes bei einer Probe ist daher schon geeignet, den Verdacht einer Fälschung zu erwecken.

Die Refraktion ist von der Temperatur abhängig, so zwar, daß bei 40° C. reines Butterfett im Butterrefraktometer schon eine Ablenkung von 41·6—44·4 Skalenteilen zeigt.

---

[1]) Pharm. Centralh. 35. 469.

Für jeden Grad Temperaturerhöhung tritt bei Naturbutter eine Verschiebung der Grenzlinie für die totale Reflexion nach links um 0·55 Skalenteile ein, während dieselbe für Margarine von Mansfeld zu 0·52 Skalenteilen gefunden wurde.

Wollny fand in Skalenteilen ausgedrückt für Naturbutter, Margarine und Mischbutter die folgenden Werte:

Naturbutter	49·5—54·0	Skalenteile	bei	25° C.
Margarin	58·0—66·4	"	"	25° "
Mischbutter	54·0—64·8	"	"	25° "

Ergibt die Refraktometerablesung von Butterfett bei 25° C. für die Lage der Grenzlinie höhere Werte als 54·0, so wird nach Wollny durch die chemische Untersuchung die Butter stets als verfälscht erkannt werden. In der Praxis werden zweckmäßig schon alle Proben, welche Werte über 52·5 hinaus ergeben, als verdächtig bezeichnet und der chemischen Untersuchung unterworfen werden.

Zur Umrechnung der an der Okularskala abgelesenen Skalenindices kann die folgende Tabelle dienen:

Sk.-T.	n_D	Δ	Sk.-T.	n_D	Δ
0	1·4220		50	1·4593	
		8·0			6·6
10	1·4300		60	1·4659	
		7·7			6·4
20	1·4377		70	1·4723	
		7·5			6·0
30	1·4452		80	1·4783	
		7·2			5·7
40	1·4524		90	1·4840	
		6·9			5·5
50	1·4593		100	1·4895	

Mansfeld hat bei einer Reihe von Butterproben die Refraktion bei 40° C. und die Reichert-Meißlsche Zahl ermittelt und nachstehende Resultate erhalten (s. folgende Tabelle):

No.	Gattung	Reichert-Meißlsche Zahl	Refraktion bei 40° C.	Befund
1	Butter	31·5	41·6	echt
2	"	30·8	42·3	"
3	"	29·8	43·6	"
4	"	28·7	44·2	"
5	"	28·6	44·2	"
6	"	28·6	41·6	"

No.	Gattung	Reichert-Meißlsche Zahl	Refraktion bei 40° C.	Befund
7	Butter	28·2	43·0	echt
8	"	28·1	44·0	"
9	"	27·9	43·5	"
10	"	27·1	44·1	"
11	"	27·0	42·5	"
12	"	26·8	44·4	"
13	Rindschmalz	26·7	43·3	"
14	Butter	26·7	43·7	"
15	"	26·4	42·1	"
16	Rindschmalz	26·3	43·2	"
17	"	26·2	43·1	"
18	Butter	25·4	44·0	"
19	"	—	43·1	"
20	"	—	42·3	"
21	"	—	43·0	"
22	Rindschmalz	24·4	41·6	auf Grund der Reichert-Meißlschen Zahl verdächtig
23	"	24·3	42·4	
24	"	23·9	42·5	
25	Rindschmalz	22·6	45·1	18 % fremde Fette
26	Butter	7·2	46·6	76 % " "
27	Rindschmalz	6·5	47·1	78 % " "
28	"	3·7	48·6	89 % " "
29	Surrogat	3·1	49·2	91 % " "
30	Rindschmalz	3·0	49·0	91·5 % " "
31	Kunstbutter	2·3	48·6	94 % " "
32	Oleomargarin	1·2	48·6	—

Nach J. Delaite[1]) ist eine Butter, welche im Butterrefraktometer bei 40° C. eine höhere Refraktometeranzeige als 44° liefert, als verdächtig zu bezeichnen.

Für Deutschland ist als höchste Refraktometerzahl 44·2° bei 40° C. festgesetzt.

Für holländische Butter ist diese Zahl nach A. Lam[2]) zu niedrig. Fortgesetzte Untersuchungen haben ergeben, daß die Refraktometerzahl für holländische Butter im Jahresmittel für das Jahr 1898 um 1·3° und für das Jahr 1899 um 1·7° der Zeißschen Skala höher war als 44·2°; Lam fordert daher, daß

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 1895. 19. 57.
[2]) Chem.-Ztg. 1900. 394.

46·0° bei 40° C. als höchste Refraktometerzahl für unverdächtige Butter festgesetzt werde.

Für italienische Butter hat Besana[1]) die Refraktometerzahl 44·8—47 bei 35° C. gefunden, während er für Oleomargarin 50° bis 51° angibt.

Es ist zu bemerken, daß bei der refraktometrischen Untersuchung von Butter und auch von Schweinefett weniger der absolute Wert der im Fernrohr abgelesenen Skalenteile in Betracht kommt, als vielmehr die Differenz (nach Größe und Vorzeichen), welche man erhält, wenn man die der Versuchstemperatur zugehörige „höchst zulässige Zahl" (s. unten die Tabelle) von der im Fernrohr abgelesenen Zahl subtrahiert.[2]) Diese Differenz ist nämlich innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Versuchstemperatur, und es hängt nur von dem Vorzeichen dieser Differenz ab, ob die untersuchte Probe als rein (—) oder als verdächtig (+) anzusprechen ist. In der Größe der positiven Zahlen erhält man gleichzeitig einen Maßstab der Vergleichung für die Stärke des Verdachtes.

Die folgende Tabelle gibt die oberen Grenzen der für reine Butter bei verschiedenen Temperaturen noch zulässigen Skalenteile:

Temp.	Sk.-T.	Temp.	Sk.-T.	Temp.	Sk.-T.	Temp.	Sk.-T.
45° C.	41·5	40° C.	44·2	35° C.	47·0	30° C.	49·8
44 „	42·0	39 „	44·8	34 „	47·5	29 „	50·3
43 „	42·6	38 „	45·3	33 „	48·1	28 „	50·8
42 „	43·1	37 „	45·9	32 „	48·6	27 „	51·4
41 „	43·7	36 „	46·4	31 „	49·2	26 „	51·9
40 „	44·2	35 „	47·0	30 „	49·8	25 „	52·5

Es wird jetzt auch dem Butterrefraktometer ein zweites Thermometer (Fig. 65) beigegeben, auf welchem anstatt der Temperaturgrade die ihnen nach der Tabelle entsprechenden höchsten Refraktometerzahlen für Butter angegeben sind; dieses Spezialthermometer enthält noch eine zweite Skala, welche die den Temperaturen entsprechenden, höchsten Refraktometergrade für reines Schweinefett angibt. Beim Ablesen dieses Spezialthermometers ist zu beachten, daß die Gradzahlen von oben nach unten zu

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 1894. 26. 601.

[2]) Mitteilung aus der opt. Werkstätte von Carl Zeiß in Jena.

nehmen sind, da die Refraktionszahlen mit steigender Temperatur abnehmen. Durch dieses Thermometer wird die Arbeit mit dem Apparat ungemein vereinfacht. Man liest die Skala im Fernrohr und die am Thermometer ab und zieht die am Thermometer abgelesenen Grade von den im Fernrohr abgelesenen Graden ab; ist die Differenz positiv, so ist die Butter verdächtig, ist sie negativ, so ist die Butter nicht verdächtig.



Fig 65.

Nach Annacker[1]) ist man im stande, 20—30 Butterprüfungen in der Stunde im Butterrefraktometer vorzunehmen, welch letzteres ein vorzügliches Selektionsinstrument[2]) bei der Butteruntersuchung abgibt, mit Hilfe dessen man in der Lage ist, rasch unverdächtige Proben von verdächtigen zu scheiden. Die letzteren werden alsdann der chemischen Analyse zugeführt.

Einzelne sind durch die Erfolge mit dem Refraktometer nicht befriedigt worden und haben, wie z. B. das chemische Untersuchungsamt der Stadt Breslau,[3]) das Arbeiten damit wieder aufgegeben.

Ein Parallelismus zwischen der Refraktion und dem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren ist nicht konstatiert worden,[4]) wohl aber ist ein solcher zwischen der Refraktion und dem Jodadditionsvermögen vorhanden. Wie die v. Hüblsche Jodzahl, scheint auch die Refraktion der Fette ein Maß für den Gehalt an ungesättigten Verbindungen abzugeben. Wie die Jodzahl, wird auch die Refraktionszahl durch Verfüttern von Stoffen, welche reich an Fetten mit hoher Jodzahl und Refraktionszahl sind, stark erhöht.

Thörner hat die Brechungsexponenten des Butterfettes und einiger anderer Fette in Pulfrichs Refraktometer bei 60° C. bestimmt und folgende Werte gefunden:

	Brechungsexponenten bei 60° C.
Wasser	1·3287
Hammeltalg . .	1·4504
Rindertalg . . .	1·4527
Schweineschmalz .	1·4539

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1893. 252.
[2]) Besana, Staz. sperim. agrar. ital. 1894. 26. 601.
[3]) Bericht, Chem.-Ztg. 1900. 467.
[4]) Hefelmann, Pharm. Centralh. 1894. 33 und Beckurts u. Seiler, Arch. f. Pharm. 233. 423; durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1895. 612.

	Brechungsexponenten bei 60° C.
Palmöl, roh . .	1·4501
Palmkernöl . .	1·4435
Cottonöl . . .	1·4570
Olivenöl . . .	1·4548
Butterfett . . .	1·4477

Viskosimetrische Butterprüfung.

Killing[1]) hat einen Apparat, welcher in erster Linie zur viskosimetrischen Butterprüfung dienen soll, konstruiert (s. S. 107). Mit Hilfe desselben wird ein für allemal die Auslaufszeit für destilliertes Wasser von 20° C. festgestellt, und diese gleich 100 gesetzt. Ist beispielsweise die Auslaufszeit für destilliertes Wasser von 20° C. = 80·33 Sek. im Mittel, und die mittlere Auslaufszeit für Butterfett von 40° C. = 222 Sek., so ist die Viskositätszahl $\frac{222 \times 100}{80{\cdot}33} = 276{\cdot}3$. Nach Killing besitzt die Naturbutter eine mittlere Viskositätszahl von 278·5, Margarine eine solche von 314·7.

Der Killingsche Apparat ist gleichfalls als ein der Vorprüfung dienender Apparat anzusehen.

Butterprüfung durch Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur [nach Crismer].[2])

Die nach Seite 145 vorgenommene Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur von Butterfett ergab nach Crismer 99°—101° C. Asbóth[3]), welcher das Verfahren zur Butterprüfung empfiehlt, hat für Butterfett Zahlen von 94°—106° C., und für Margarine solche von 122°—125° C. erhalten. Nach seinen Angaben besteht der Hauptvorteil der Methode darin, daß weder das Lösungsmittel, noch der zu lösende Körper abgewogen zu werden braucht.

Die kritische Lösungstemperatur einer Mischung ist näherungsweise das arithmetische Mittel der kritischen Lösungstemperaturen der Komponenten.

Versuche der Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur mit verschieden stark verdünntem Alkohol zeigten, daß die kritischen Lösungstemperaturen nach Maßgabe der Verdünnung des Alkohols stiegen.

---

[1]) D. R.-P. No. 31624.
[2]) Bull. assoc. belge des chim. 1895. 145.
[3]) Chem.-Ztg. 1896. 20. 686.

Crismer[1]) hat seine Methode weiter ausgebaut und an 103 Mustern erprobt; allein auch mit ihr können nur dann Zusätze von fremden Fetten mit Sicherheit erkannt werden, wenn diese mehr als 35% betragen.

Kryoskopische Methode der Butterprüfung.

Garelli und Carcano[2]) fanden bei Versuchen mit Beckmanns Apparat unter Benützung von Benzol als Lösungsmittel (14—15 g) als Konstante der Molekulardepression des Benzols den Wert 53.

Die mit reiner Butter angestellten Versuche ergaben ein zwischen 696 und 716 liegendes mittleres Molekulargewicht, während dasjenige des Oleomargarins sich zu 780—883 ergab.

Die Molekulargewichte der Mischungen von Butter mit 20, 25, 33 und 50% Margarine wurden zu 716, 720, 738 und 749 gefunden.

Pouret fand beim Verseifen mit dem Raoultschen Apparat für reines Butterfett ein mittleres Molekulargewicht von 640 und für Margarinefett ein solches von 840; das von Pouret ermittelte mittlere Molekulargewicht für reines Butterfett ist somit ebenfalls niedriger als das aus der Verseifungszahl berechnete (744).

Peschges[3]) wiederholte die Versuche und fand, daß bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel sowohl für Butterfett, als auch für Margarinefett das mittlere Molekulargewicht um ca. 100 niedriger als das aus der Verseifungszahl berechnete gefunden wird, daß aber mit Äther damit identische Resultate erhalten werden.

Da die Köttstorfersche Methode bequemer auszuführen ist, ist sie der kryoskopischen Methode vorzuziehen.

Schmelzpunkt des Butterfettes und der Fettsäuren.

Der Schmelzpunkt des Butterfettes und der Fettsäuren ist nach A. Mayer[4]) in hohem Grade von der Fütterung abhängig. Leicht verdauliche Kohlehydrate erniedrigen den Schmelzpunkt, Stroh mit Futterkuchen oder saures Futter erhöht ihn.

---

[1]) Bull. assoc. belge chim. 1897. 453.
[2]) Staz. sperim. agrar. ital. 1893. 25. 77; durch Chem.-Ztg. Rep. 1894. 6.
[3]) Arch. f. Pharm. 239. 358.
[4]) Chem.-Ztg. Rep. 1892. 50; aus Milchztg. 1892. 49.

Nach Lupton[1]) erhöht sich der Schmelzpunkt des Fettes bei Fütterung mit Baumwollsamenkuchen um 8°—9° C. Henriques und Hansen[2]) haben gefunden, daß der Schmelzpunkt des Butterfettes durch Verfüttern einer Emulsion von Leinöl ganz bedeutend erhöht wird, sie haben als höchsten Schmelzpunkt 39·0° C. erhalten. Die von verschiedenen Forschern ermittelten Schmelzpunkte und Erstarrungspunkte für Butterfett und dessen Fettsäuren sind auf S. 776 angegeben.

Bestimmung des Volumens der Fettsäuren.

Zaloziecki[3]) bestimmte das Volumen der Fettsäuren aus je 10 g von verschiedenen Fetten und fand, daß dasselbe dem verschiedenen, spezifischen Gewichte der Fette entsprechend verschieden ist; Butter ergibt ein kleineres Fettsäurevolumen als ihre Surrogate. Zaloziecki gründete darauf ein Butterprüfungsverfahren, sichere Resultate sind jedoch damit nicht zu erhalten.

Bestimmung des Gehaltes an Ölsäure.

v. Asbóth[4]) bestimmte den Ölsäuregehalt der Butter und verschiedener anderer Fette und fand für:

Kuhbutter . .	Min.	33·72	Max.	37·397 %	Ölsäure
Margarinebutter	„	45·481	„	45·995 „	„
Oleomargarin .	„	—	„	42·606 „	„
Schweinefett .	„	56·911	„	58·082 „	„
Gänsefett . .	„	64·974	„	67·290 „	„
Rindertalg . .	„	33·034	„	33·953 „	„

Quantitative, chemische Reaktionen.

Wie man zur Bestimmung der Hehnerschen, Reichert-Meißlschen und Verseifungszahl vorzugehen hat, ist in Abschnitt VII ausführlich beschrieben worden. Speziell für die Butteruntersuchung werden stets neue Modifikationen dieser Verfahren ersonnen, welche den Zweck haben, die Arbeit etwas abzukürzen oder dem Resultat durch gleichzeitige Bestimmung von zwei, oder drei, dieser Zahlen größere Sicherheit zu geben.

Perkins[5]) hat z. B. die Methoden von Hehner, Reichert und Köttstorfer in folgender Weise kombiniert.

1—2 g Fett werden verseift, die Fettsäuren durch kaltgesättigte,

[1]) Chem.-Ztg. Rep. 1891. 195; aus Journ. Amer. Chem. Soc. 1891. 13. 134.
[2]) Oversigt o. d. kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1899. 4. 333.
[3]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1897. 119.
[4]) Chem.-Ztg. 1897. 312.
[5]) Moore, Journ. Amer. Chem. Soc. 1889. 11. 144.

im geringen Überschuss hinzugesetzte Oxalsäure abgeschieden und sorgfältig erst durch Dekantation in der Kälte und dann mit heißem Wasser auf dem Filter gewaschen. Man bringt das Filtrat auf 200 ccm, destilliert davon 100 ccm ab und verfährt mit dem Destillate nach Reichert. Aus dem Ergebnisse der Titration berechnet man, wie viel Milligramme Kalihydrat zur Neutralisation der flüchtigen Fettsäuren aus 1 g Fett nötig waren.

Die unlöslichen, nach dem Hehnerschen Verfahren gesammelten und getrockneten Fettsäuren werden gewogen, sodann in 100 ccm heißen Alkohols gelöst, und entweder die ganze Lösung oder ein aliquoter Teil mit $^1/_{10}$-Normallauge titriert.

Perkins fand z. B., daß die in 1 g Butter enthaltenen
flüchtigen Fettsäuren . . . 44·2 mg Kalihydrat
die nichtflüchtigen Fettsäuren 180·0 „ „
in Summa also 224·2 mg Kalihydrat

benötigen. Diese Summe ist aber nichts anderes, als die auf einem Umwege ermittelte Köttstorfersche Zahl, die bei der Butter direkt im Durchschnitte zu 227 gefunden wurde; die Übereinstimmung ist also sehr befriedigend.

Morse und Burton[1]) verwenden zur Ausführung ihrer Butterprüfung vier Titerflüssigkeiten:

1. Salzsäure No. I, von welcher 1 ccm = 20 mg Kalihydrat.
2. Salzsäure No. II, von welcher 1 ccm = 2 mg Kalihydrat.
3. Alkoholische Kalilauge No. I (95 $^0/_0$iger Alkohol), welche annähernd ebenso stark ist wie die Salzsäure No. 1 und auf dieselbe gestellt ist.
4. Alkoholische Kalilauge No. II, entsprechend der Salzsäure No. II.

1—2 g des getrockneten, filtrierten, während des Erstarrens gut umgerührten Fettes werden in einem Erlenmeyerkolben von 250 ccm Inhalt mit so viel Kalilauge No. I, als genau 40 ccm Salzsäure No. I entspricht, 20 Minutem auf dem Wasserbade erhitzt und zur Bestimmung der Verseifungszahl mit Salzsäure No. I zurücktitriert.

Man vertreibt den Alkohol auf dem Wasserbade, fügt genau so viel Salzsäure No. II hinzu, als der Berechnung nach zum Freimachen der Fettsäuren notwendig ist, und setzt ein 5 mm weites, 400 mm langes Rückflußrohr auf den Kolben auf, welches oben umgebogen und mit einem kleinen, zum Teil mit Wasser gefüllten U-Rohr verbunden ist. Man erhitzt, bis die Flüssigkeit klar ist, filtriert durch ein doppelt starkes, mit heißem Wasser be-

[1]) Amer. Journ. Chem. Soc. 1888. 10. 322.

feuchtetes Filter, wäscht, bis das Filtrat 1 l ausmacht, und vereinigt den Inhalt des U-Rohres mit dem Filtrat.

Die unlöslichen Säuren werden in heißem, 50%igem Alkohol gelöst, in den Kolben zurückgebracht und mit Kalilauge No. I, die löslichen mit No. II titriert.

Da es nur auf das Verhältnis der zur Neutralisation der unlöslichen und der löslichen Fettsäuren verbrauchten Kalimengen ankommt, braucht man weder die Butter zu wägen, noch die absolute Größe der Titer zu kennen.

Nach der Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen für das Deutsche Reich kann die Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl und die der Köttstorferschen Zahl in der folgenden Weise verbunden werden.

Man löst 20 Gewichtsteile möglichst blanke Stangen mit Alkohol gereinigten Ätzkalis in etwa 60 Gewichtsteilen absoluten Alkohols durch anhaltendes Schütteln in einer verschlossenen Flasche auf. Sodann läßt man absetzen und gießt die obere, klare Flüssigkeit durch Glaswolle oder Asbest ab. Ihr Gehalt an Kaliumhydroxyd wird bestimmt und die Lösung darauf so weit mit Wasser und Alkohol verdünnt, daß sie in je 10 ccm etwa 1·3 g Kaliumhydroxyd und einen Alkoholgehalt von ungefähr 70 Volumenprozenten aufweist.

Ferner vermischt man verdünnte Schwefelsäure mit Wasser und Alkohol in der Weise, daß eine alkoholische Normalschwefelsäure (49 g H_2SO_4 im Liter) in 70-volumprozentigem Alkohol erhalten wird.

Genau 5 g Butterfett werden darauf in einem starkwandigen Kolben von Jenaer Glas von etwa 300 ccm Inhalt abgewogen und mit einer genau geaichten Pipette 10 ccm der vorstehend beschriebenen, alkoholischen Kalilauge mit der Vorsicht hinzugemessen, daß man nach Ablauf von nahezu 10 ccm erst 1 bis 2 Minuten wartet, bevor man auf den Ablaufstrich genau einstellt. Der Kolben wird sodann mit einem 1 m langen, ziemlich weiten Kühlrohre versehen, welches oben durch ein Bunsensches Ventil abgeschlossen ist und auf ein siedendes Wasserbad gebracht.

Sobald der Alkohol in das Kühlrohr destilliert und die ersten Tropfen zurücklaufen, schwenkt man den Kolben über dem Wasserbade kräftig, jedoch unter Vermeidung des Verspritzens an den Kühlrohrverschluß, so lange um, bis eine gleichmäßige Lösung entstanden ist. Dann setzt man den Kolben noch mindestens 5, höchstens 10 Minuten lang auf das Wasserbad, schwenkt während dieser Zeit noch einige Male gelinde um und hebt den Kolben vom Wasserbade. Nachdem der Kolbeninhalt so weit erkaltet ist,

daß kein Alkohol mehr aus dem Kühlrohre zurücktropft, läßt man durch das Bunsensche Ventil Luft eintreten, nimmt das Kühlrohr ab und titriert sofort nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung mit der alkoholischen Normalschwefelsäure bis zur rotgelben Farbe. Dann setzt man noch 0·5 ccm Phenolphtaleïnlösung zu und titriert mit einigen Tropfen der alkoholischen Normalschwefelsäure scharf bis zur reingelben Farbe. Die verbrauchten Kubikcentimeter Schwefelsäure werden abgezogen von der in einem blinden Versuche für 10 ccm Kalilauge ermittelten Säuremenge, und die Differenz durch Multiplikation mit $0{\cdot}2 \times 56.14 = 11{\cdot}23$ auf die Verseifungszahl eingerechnet.

Beispiel: 10 ccm alkoholische Kalilauge
= 22·80 ccm alkoholische Normalschwefelsäure,
5·0 g Butterfett zurücktitriert mit 2·95 ccm alkoholischer Normalschwefelsäure; somit $22{\cdot}80 - 2{\cdot}95 = 19{\cdot}85$ und
$19{\cdot}85 \times 11{\cdot}23 = 222{\cdot}9$ Verseifungszahl.

Zu dem Kolbeninhalte werden darauf etwa 10 Tropfen der alkoholischen Kalilauge hinzugegeben und der Alkohol im Wasserbade unter Schütteln des Kolbens, schließlich durch Einblasen von Luft, in möglichst kurzer Zeit vollständig verjagt. Die trockene Seife wird in 100 ccm kohlensäurefreien Wassers unter Erwärmen gelöst, dann auf etwa 50° C. abgekühlt. Hierauf wird die Seife mit Schwefelsäure zersetzt, wonach die flüchtigen Fettsäuren abdestilliert werden, so wie dies auf S. 180 beschrieben ist.

Hehnersche Methode.

Hehners[1]) Versuche ergaben 86·5—87·5 %, manchmal bis 88 % unlösliche Fettsäuren; als Mittelzahl wird meist 87·5 genommen. Da manche Buttersorten viel Laurinsäure enthalten, die sich in kochendem Wasser sehr träge löst und aus den unlöslichen Fettsäuren nur sehr schwer entfernt werden kann, so findet man leicht zu hohe Zahlen, was man jedoch vermeidet, wenn man nach der Vorschrift von Fleischmann und Vieth (S. 186) arbeitet.

Mainsbrecq[2]) hat gefunden, daß die Bestimmung der Hehnerschen Zahl einer Butter verschiedene Resultate gibt, je nachdem man die zur Abscheidung der Fettsäuren angesäuerte Lösung verschieden lang auf dem Wasserbade erwärmt, und je nachdem man die Fettsäuren mehr oder weniger lang auswäscht.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 145.
[2]) Bull. assoc. belge chim. 1898. 226.

Er schlägt daher für die erstere Operation $1^1/_2$ Stunden unter Rühren vor, die letztere Operation soll dann abgebrochen werden, wenn 100 ccm Waschwasser nicht mehr als 0·2 ccm $\frac{n}{10}$-Lauge zur Neutralisation verbrauchen. Nach Henriques[1]) hat auch die Art des Trocknens der Fettsäuren einen großen Einfluß auf das Resultat; er trocknet die Fettsäuren im Vakuumexsikkator ohne Temperaturerhöhung.

Fleischmann und Vieth fanden, daß unverfälschte Butter manchmal bis zu 90 % unlöslicher Fettsäuren liefert. West-Knights[2]) fand als obere Grenze 88·08 %. Ranzige Butter soll nach Fleischmann und Vieth genau dieselben Zahlen geben wie frische; diese Angaben stehen jedoch mit den von J. Bell erhaltenen Analysen-Resultaten, nach welchen die Hehnersche Zahl, wie dies auch naheliegend ist, in ranzigen Proben größer ist, als in nicht ranzigen, in Widerspruch. Butteröl enthält 85·05—85·23 % unlöslicher Fettsäuren.

Nach diesen Ergebnissen betrachten Fleischmann und Vieth Butter mit einer über 90 liegenden Hehnerschen Zahl als verfälscht, mit der Zahl 88—90 als zweifelhaft und mit einer unter 88 liegenden Zahl als echt.

Moore fand aber, daß aus Kokosnußöl und Oleomargarin Mischungen hergestellt werden können, welche die richtige Hehnersche Zahl geben. Eine Mischung aus 50 T. Butterfett, 27·5 T. Oleomargarin und 22·5 T. Kokosöl lieferte z. B. 89·5 % unlöslicher Fettsäuren.

Sieht man von der Verfälschung mit Kokosöl ab und legt der Rechnung für Butterfett die Hehnersche Zahl 87·5, für fremde Fette 95·5 zu Grunde und hat man für die Probe die Hehnersche Zahl a gefunden, so kann man den Prozentgehalt an fremden Fetten nach der Formel

$$x = 12{\cdot}5\ (a - 87{\cdot}5)$$

berechnen. Das Resultat hat aber bei den großen Schwankungen, welche die Hehnersche Zahl bei notorisch reinen Buttersorten zeigt, nur geringen Wert.

Verseifungszahl.

Köttstorfer[3]) verbrauchte zur Verseifung von 1 g Butterfett 221·52—232·4 mg Kalihydrat und berechnete daraus die mittlere Verseifungszahl 227.

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 169.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 466.
[3]) ibid. 18. 199.

Für die anderen Fette ist die mittlere Verseifungszahl 195·5, so daß man aus der Formel

$$x = 100 \cdot \frac{227 - n}{227 - 199{\cdot}5} = 3{\cdot}17\,(227 - n)$$

die Prozente zugesetzten Fettes annähernd berechnen kann, wobei aber schon durch Schwankungen in der Zusammensetzung des reinen Butterfettes Fehler von $\pm 10\,\%$ und mehr vorkommen können.

Moore hat gezeigt, daß Gemische von Oleomargarin und Kokosnußöl die richtige Zahl (227) geben können, so daß ein solches Gemenge mit Hilfe der Köttstorferschen Methode nicht von echter Butter zu unterscheiden ist.

Die untere Grenze der Verseifungszahl für reine Butter wird von verschiedenen Forschern sehr verschieden angegeben, die niedrigen Werte, die gefunden worden sind, sind als Ausnahmsfälle zu bezeichnen.

Seyda und Woy[1]) nehmen die untere Grenze der Verseifungszahl reiner Butter zu 221 an, bezeichnen jedoch Proben mit Verseifungszahlen von 221—225 bereits als verdächtig. Fischer[2]) fand bei 123 Butterproben als niedrigste Verseifungszahl 220, und Samelson[3]) gibt in einem Ausnahmsfalle die Verseifungszahl einer reinen Butter mit 216 an. Baumert und Falke[4]) haben aus der Milch von Kühen, welche mit Emulsionen von Sesamöl und von Mandelöl gefüttert worden waren, Butter erhalten, deren Fett die Verseifungszahl 205 und 208·5 zeigte.

Nach Seyda und Woy zeigten von 185 Butterproben

7	Proben	eine	Verseifungszahl	von	221·5—223
13	"	"	"	"	223 —225
13	"	"	"	"	225 —226
28	"	"	"	"	226 —228
39	"	"	"	"	228 —230
52	"	"	"	"	230 —233 und
33	"	"	"	über	233

Bei 123 von Fischer analysierten Butterproben wurde die Verseifungszahl

[1]) Chem.-Ztg. 1894. 906.
[2]) Chem.-Ztg. 1895. 284.
[3]) Chem.-Ztg. 1895. 1626.
[4]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1898. 665.

in	4	Fällen	zu	220,
„	2	„	„	221,
„	5	„	„	222,
„	6	„	„	223,
„	10	„	„	224,
„	5	„	„	225,
„	3	„	„	226,
„	14	„	„	227,
„	15	„	„	228,
„	8	„	„	229,
„	6	„	„	230,
„	11	„	„	231,
„	14	„	„	232,
„	7	„	„	233,
„	2	„	„	234,
„	3	„	„	235,
„	3	„	„	236,
„	3	„	„	237,
„	1	Falle	„	238,
„	1	„	„	245 gefunden.

Seyda und Woy halten die Verseifungszahl des Butterfettes bei der Begutachtung desselben für zuverlässiger, als die Reichert-Meißlsche Zahl; nach ihren Angaben kann nämlich die letztere bei abnormaler Butter sehr niedrig sein, während die Verseifungszahl oft nur wenig gedrückt ist.

Jedenfalls wird in zweifelhaften Fällen die Verseifungszahl nach der refraktometischen Prüfung und der Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl in erster Linie bei der Beurteilung eines Butterfettes herangezogen werden müssen.

Kokosölhaltige Mischungen können auch eine richtige Verseifungszahl besitzen.

Reichert-Meißlsche Zahl.

Die Reichert-Meißlsche Zahl ist bei Vergleichung der Ergebnisse von einigen tausend Butteruntersuchungen durchaus nicht so konstant gefunden worden, als Reichert ursprünglich angenommen hat, indem die Art der Nahrung, die Jahreszeit, der Zeitpunkt der Laktationsperiode, die Rancidität der Butter, die Art des Ausschmelzens etc. von größerem oder geringerem Einfluß auf den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren sind.

Reichert selbst gibt die Zahl 28·00 für 5 g reiner Butter mit einer wahrscheinlichen Abweichung von $\pm 0·9$ an. Meißl

fand für 5 g unverdächtiger Butter die untere Grenze 26, im Mittel 28·78, Reichardt 27·6—29·4.

Die Grenzen für reines Butterfett sind nach Sendtner 24—32·8, nach Corbetta (178 Proben) 26·1—31·4, nach Nilson (797 Proben) 22·9—41·0, nach Seiler und Heuß 26·18—32·78, nach Ambühl 28·1—31·1, nach Vieth 26·1—30·8, nach Mansfeld (88 Proben) 24·42—33·15. Als Minimum für italienische Butter fanden Spalanzani 20·63, Vigna 20·68, Maissen und Rossi 21·56, Longi 22·55, Sartori 23·59; Samelson[1]) fand in einem Ausnahmsfall bei reiner Butter die Reichert-Meißlsche Zahl 21·6, Vieth eine solche von 20·4.

Weitere Ausnahmsfälle, bei welchen die Reichert-Meißlsche Zahl besonders niedrig gefunden wurde, sind von Seyda und Woy,[2]) Morse,[3]) Falk und Leonhardt[4]) und anderen beobachtet worden. Derartig niedrige Zahlen kommen jedoch verhältnismäßig selten vor; Nilson fand in 797 Fällen 32 mit 24·00—24·96 und nur 12 mit 22·90—23·86.

Oft mögen solche niedrige Zahlen dadurch begründet sein, daß sie von einer Butter herrühren, welche aus der Milch einer einzigen Kuh gewonnen wurde.

Nach Morse[5]) und auch nach Nilson verringern sowohl vorgerückte Laktationsperiode als auch Fütterung mit Baumwollsamenkuchen den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren; auch Lupton[6]) hat einen gleichen Einfluß der Fütterung mit Baumwollsamenkuchen konstatiert.

Nach den Untersuchungen von Soxhlet[7]) findet unter dem Einflusse von fettreicher Nahrung eine Steigerung des Fettgehaltes der Milch statt, und die aus solcher Milch bereitete Butter besitzt eine abnormale Zusammensetzung, welche sich in einem außerordentlich niedrigen Gehalte an flüchtigen Fettsäuren äußert. In einem Falle war der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren so niedrig, wie in einem Gemenge von normaler Butter mit ca. 40 % Margarine.

Henriques und Hansen[8]) haben an zwei Kühe, welche frisch gekalbt hatten, Emulsionen von Leinöl verfüttert und ge-

[1]) Chem.-Ztg. 1895. 1626.
[2]) Chem.-Ztg. 1894. 906.
[3]) Chem.-Ztg. Rep. 1893. 79; aus Journ. Analyt. and Applied Ch. 1893. 1.
[4]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1890. 728.
[5]) Chem.-Ztg. Rep. 1893. 79.
[6]) Chem.-Ztg. Rep. 1891. 195; nach Journ. Amer. Chem. Soc. 1891. 134.
[7]) Wochenbl. des landw. Vereines in Bayern No. 40 vom 2. Okt. 1896.
[8]) Oversigt o. d. kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1899. 4. 333.

funden, daß dadurch der Fettgehalt der Milch nur vorübergehend gesteigert wurde, daß sich aber die Zusammensetzung des Milchfettes stark ändert: der Schmelzpunkt und die Jodzahl stiegen, die Reichert-Meißlsche Zahl sank; die niedrigste Reichert-Meißlsche Zahl, welche bei diesen Versuchen beobachtet wurde, war 12·5.

Baumert und Falke[1]) haben bei den bereits erwähnten Fütterungsversuchen mit Emulsionen von Sesam-, Kokos- und Mandelöl Butterfett mit Reichert-Meißlschen Zahlen von 16·3, 19·3 und 17·5 erhalten.

Nilson fand, daß die Reichert-Meißlsche Zahl vom ersten bis zum vierzehnten Monat der Laktationsperiode von 33·44 auf 25·42 sank. Auch nach Vieth[2]) steht das Voranschreiten der Laktationsperiode mit dem Rückgange der flüchtigen Fettsäuren im Zusammenhang.

Beim Eintritt der Brunst und bei manchen Krankheiten ist eine deutliche Depression wahrnehmbar.

Außerdem hängt der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren noch von der Rasse, von dem Klima und von der Viehhaltung ab. Die Stallwärme scheint die Bildung der flüchtigen Fettsäuren zu begünstigen, es findet bei dem Übergang von der Weide- zur Stallfütterung eine Zunahme und umgekehrt bei dem Übergang von der Stallfütterung zur Weidefütterung eine Abnahme der Reichert Meißlschen Zahl statt. Nach Vieth ist die Reichert-Meißlsche Zahl in der Zeit vom Juni bis zum November niedriger, als in der übrigen Zeit des Jahres. Die gleiche Beobachtung wurde auch von Hehner gemacht.[3]) Van Rijn[4]) hat gefunden, daß von 428 untersuchten Butterproben, von denen die Mehrzahl in den letzten 4 Monaten des Jahres hergestellt worden waren, mehr als 50% Reichert-Meißlsche Zahlen unter 25 zeigten, er schreibt diese Erscheinung dem Umstande zu, daß das Vieh im Herbste zu lange auf der Weide bleibt.

Nach Planchon nimmt der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren beim Ausschmelzen zu. Eine Butter mit 3·92% flüchtigen, auf Buttersäure berechneten Fettsäuren enthielt nach zweistündigem Erwärmen auf 50° C. 4·17%, nach vierzehnstündigem Erwärmen 4·80% flüchtige Fettsäuren. Deshalb soll man möglichst rasch und bei möglichst niedriger Temperatur ausschmelzen.

---

1) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. 665.
2) Milchztg. 1899. 28. 785.
3) Chem.-Ztg. 1892. 16. 318.
4) Zeitschr. f. ang. Chem. 1901. 6. 125.

Ranzige Butter enthält nach Corbetta[1]) weniger flüchtige Fettsäuren als frische, doch ist die Abnahme der Reichert-Meißlschen Zahl nicht sehr bedeutend, z. B. nach $2^1/_2$ Monaten von 28·0 auf 26·3.

Auch Fischer,[2]) Virchow, Schweißinger und andere haben beobachtet, daß ranzige Butterproben niedrigere Reichert-Meißlsche Zahlen besitzen.

Nach Medicus und Scheerer[3]) ist auch auf das Nehmen einer Durchschnittsprobe Wert zu legen; eine untersuchte Schmelzbutter, die ursprünglich die Zahl 14·0 gab, zeigte im Innern des Gefäßes die Zahl 17·3, außen 13·3.

Als Minimum für reine Butter pflegt man in Deutschland 24, in Italien 20, in Schweden 23 anzunehmen. Auch Sendtner empfiehlt 23 als Grenzzahl.

Die von Swaving[4]) vorgeschlagene Grenzzahl 19 und die von Seyda und Woy[5]) empfohlene Grenzzahl 18 für reine Naturbutter sind wohl zu tief. Delaite[6]) und andere bezeichnen bereits Butter mit einer unter 26 liegenden Reichert-Meißlschen Zahl als verdächtig.

Es ist nicht möglich, für die Reichert-Meißlsche Zahl eine feste Grenze anzugeben, jenseits welcher mit Sicherheit auf den Zusatz fremder Fette geschlossen werden könnte. Im allgemeinen kann aber, übereinstimmend mit den an der k. k. landwirtschaftlich-chemischen Versuchsstation in Wien mit dem Reichert-Meißlschen Verfahren in der Originalausführung gemachten, reichen Erfahrungen, eine Butter, welche eine höhere Reichert-Meißlsche Zahl als 26 besitzt, ohne weiteres als echt angesehen werden, während eine Butter, welche eine niedrigere Reichert-Meißlsche Zahl als 26 besitzt, deshalb allein noch nicht sofort als verfälscht erklärt werden kann, sondern behufs endgiltiger Entscheidung einer weiteren Untersuchung nach anderen Methoden zu unterziehen ist.

Bis zur Reichert-Meißlschen Zahl 24 herab kann eine Butter zwar als verdächtig, aber noch immer als unbeanstandbar gelten. Fällt die nähere Untersuchung zu Ungunsten der fraglichen Butter aus, so wird diese auch, wenn die Reichert-Meißlsche Zahl größer als 24, jedoch kleiner als 25 ist, als ver-

[1]) Chem.-Ztg. 1890. 406.
[2]) Chem.-Ztg. 1894. 18. 704.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 565.
[4]) Landw. Versuchsst. 39. 127; durch Zeitschr. f. ang. Chem. 1891. 504.
[5]) Chem.-Ztg. 1894. 906.
[6]) Chem.-Ztg. Rep. 1895. 57.

fälscht erklärt. Bei zweifelhaften Untersuchungsergebnissen wird eine Butter mit etwas höherer oder niedrigerer Zahl als 24, je nach der sonstigen Sachlage, soweit sie bekannt ist, entweder als echt passieren gelassen oder „insolange als der Verfälschung verdächtig erklärt, bis der Gegenbeweis erbracht oder nachgewiesen worden ist, daß unverfälschte Butter gleicher Abstammung dasselbe Verhalten zeigt (Meißl). Es muß in solchen Fällen eventuell auf den Produktionsort zurückgegangen werden, es muß nachgeforscht werden, ob nicht bereits Arbeiten von Versuchsstationen vorliegen, welche das Auftreten ungewöhnlich niedriger Reichert-Meißlschen Zahlen für die betreffende Gegend erklären, nötigenfalls muß eine Stallprobe vorgenommen werden; eine solche hat aber nur dann Wert, wenn seit der Herstellung der beanstandeten Butter noch kein zu großer Zeitraum verflossen ist.

Nach dem Verfahren von Goldmann (S. 182) erhält man selbstverständlich höhere Zahlen, man verbraucht sodann 35·0 bis 43·2 ccm für Butterfett, 0·78—0·92 ccm für Margarine.

Kreis und Baldin[1]) haben konstatiert, daß die Unterschiede in der Barytzahl nach König und Hart (S. 185) größer sind, als die Unterschiede in der Reichert-Meißlschen Zahl. Nach Laves[2]) besitzt jedoch die König und Hartsche Methode zwei Fehler:

1. Die schwer löslichen Barytsalze der mittleren Fettsäuren lösen sich, wenn bei gleicher Flüssigkeitsmenge weniger Butterfett zugegen ist, in verhältnismäßig größerer Menge, als wenn die zu untersuchende Probe mehr Butterfett enthält.

2. Die Extraktion des Verdampfungsrückstandes in der Schale ist ungenügend und je nach der Art der Ausführung mehr oder weniger unvollständig.

Nach Seiler und Heuß[3]) sollen die flüchtigen Fettsäuren in der Butter im Wasserdampfstrome völlig abdestilliert werden. Für diesen Fall wurden für reine Butter die Grenzzahlen 30·2 bis 38·0 erhalten.

Wrampelmeyer[4]) verseift das Butterfett mit Glycerinnatronlauge, zersetzt mit Schwefelsäure und destilliert in ca. $1^1/_2$ Stunden $1^1/_2$ l mit Wasserdampf ab. Seine Zahlen sind für Butter um 5—6 höher als die nach Reichert-Meißl gewonnenen Zahlen, für Margarine nur unbedeutend höher.

Henriques[5]) hat vorgeschlagen, bei der Bestimmung der

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1895. 474.
[2]) Arch. d. Pharm. 231. 356.
[3]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 32. 285 u. 297.
[4]) Landw. Versuchsst. 49. 215. Breslau.
[5]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 724.

Reichert-Meißlschen Zahl der Butter die Verseifung auf kaltem Wege vorzunehmen (s. S. 174).

Reichert und Meißl berechnen auch die Quantität des zugesetzten, fremden Fettes aus der Reichert-Meißlschen Zahl.

Legt man der Rechnung nach Meißl den für 5 g Butter ermittelten, mittleren Wert 28·78 zu Grunde, so ist der Gehalt der Probe an Butterfett:

$$B = \frac{100\,(n - b)}{28{\cdot}78 - b},$$

wobei n die zur Absättigung des Destillates von 5 g der Probe verbrauchte Anzahl Kubikcentimeter $^1/_{10}$-Normallauge, b die 5 g des zugesetzten Fettes entsprechende Anzahl Kubikcentimeter $^1/_{10}$-Normallauge ist. Für die meisten Fette soll man nach Meißl b im Durchschnitte gleich 3 setzen können, doch ist diese Zahl jedenfalls zu hoch gegriffen.

Sendtner[1]) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß eine derartige Berechnung infolge der geringen Konstanz der Reichertschen Zahl ganz unzulässig ist.

Durch Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren mit Hilfe der Reichert-Meißlschen Zahl wird im allgemeinen mit Sicherheit erst ein Zusatz von 20% fremder Fette in Butterfett erkannt werden.[2])

Eine Verfälschung mit Oleomargarin-Kokosnußöl-Gemisch, welche, wie erwähnt, nach keiner anderen Methode leicht erkannt werden kann, wird durch das Reichert-Meißlsche Verfahren sehr leicht nachgewiesen, da 5 g Kokosnußöl nur 7—8 ccm $^1/_{10}$-Normallauge zur Absättigung der darin enthaltenen, flüchtigen Fettsäuren benötigen. Eine Mischung von 50% Butterfett, 22·5% Kokosöl und 27·5% Oleomargarin zeigte z. B. die Reichert-Meißlsche Zahl 17·4.

Bei Butter oder Buttersurrogaten, welchen Glyceride flüchtiger Fettsäuren, wie z. B. Mono-, Di- und Tributyrin, zugesetzt worden waren, wird die Reichert-Meißlsche Zahl natürlich beeinflußt.[3])

Muter glaubte, daß ein Parallelismus zwischen der Reichert-Meißlschen Zahl und der Refraktion bestehe, Hefelmann[4]) und Beckurts und Seiler[5]) haben jedoch einen solchen nicht be-

---

[1]) Rep. der analyt. Chem. 3. 345.
[2]) Chem.-Ztg. 1887. 210.
[3]) Chem.-Ztg. 1894. 18. 1125.
[4]) Pharm. Centralh. 35. 469.
[5]) Arch. d. Pharm. 233. 423.

obachtet, hingegen einen Zusammenhang zwischen der Jodzahl und der Refraktion konstatiert.

Butteröl enthält mehr flüchtige Fettsäuren als die Butter selbst und hat somit eine höhere Reichert-Meißlsche Zahl.

Bestimmung des mittleren Molekulargewichts der flüchtigen, löslichen und der nicht flüchtigen, unlöslichen Fettsäuren.

Henriques[1]) warf als der erste die Frage auf, ob die bei Butterfett beobachteten, anormal niedrigen, Reichert-Meißlschen Zahlen durch eine geringere Menge der flüchtigen Fettsäuren oder durch ein höheres, mittleres Molekulargewicht der flüchtigen Fettsäuren verursacht werden; wäre nämlich die Menge der flüchtigen Fettsäuren konstant und nur deren mittleres Molekulargewicht verschieden, so würde es leicht sein, durch Bestimmung der Menge der flüchtigen Fettsäuren auch Butter mit anormal niedriger Reichert-Meißlscher Zahl als rein zu erkennen. Henriques dampfte die neutrale Seifenlösung, welche beim Titrieren des bei dem Reichert-Meißlschen Verfahren erhaltenen Destillats bleibt, ein, trocknete den Rückstand bei 105°—110° C. bis zur Gewichtskonstanz, wog ihn und berechnete aus den gefundenen Milligrammen Kaliseifen durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{2\cdot 2}{100}$ die sog. Seifenzahl, d. i. die Menge Kaliseife, welche den in 100 g Butter enthaltenen, flüchtigen Fettsäuren entspricht. Daraus berechnete er den Prozentgehalt an flüchtigen, löslichen Säuren und deren mittleres Molekulargewicht nach den Formeln:

$$f = a - \frac{76\,b}{1000},$$

$$m = \frac{1000\,a}{2\,b} - 38,$$

worin a die Seifenzahl und b die Reichert-Meißlsche Zahl bedeutet. Er fand in Butter von normaler, Reichert-Meißlscher Zahl 4—5%, in solcher von anormaler, Reichert-Meißlscher Zahl 5—6% flüchtiger und löslicher Fettsäuren, das Molekulargewicht derselben schwankte in allen Fällen zwischen 93·3 und 99·8, nur bei ranziger Butter fand er das Molekulargewicht dieser Säuren niedriger: 87·4—88·7. Da sich nach diesem Ergebnis auf den Prozentgehalt an flüchtigen Fettsäuren keine neue Butteruntersuchungsmethode aufbauen ließ, führte er die analogen Bestimmungen bei den unlöslichen Säuren aus und fand, daß die

[1]) Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 169.

normalen Butterfette 86·5—89·1 %, die anormalen 88·96—90·68 % unlöslicher Fettsäuren enthielten, und daß bei allen frischen Butterfetten das mittlere Molekulargewicht dieser Säuren, welche er im Vakuumexsikkator ohne Temperaturerhöhung trocknete, zwischen 256·3 und 263·0 lag, während ranzige Butter höhere Zahlen (267·4) ergab. Da die Buttersurrogate reich an Stearin- und an Palmitinsäure sind, sprach er die Hoffnung aus, daß sich ihre Gegenwart durch das erhöhte, mittlere Molekulargewicht der unlöslichen Säuren erkennen lasse.

Farnsteiner[1]) hat durch Wägung der Barytsalze der flüchtigen Fettsäuren in einem Butterfett 5·4—5·5 % flüchtiger Fettsäuren mit einem mittleren Molekulargewichte von 97·6—100·5 gefunden, während ein Kokosfett (Laureol) mit der Reichert-Meißlschen Zahl 6·6 nur 2·07 % flüchtiger Fettsäuren mit einem mittleren Molekulargewichte von 156·8 enthielt.

Juckenack[2]) hat gefunden, daß die nichtflüchtigen, unlöslichen Fettsäuren von reinem Butterfett ein mittleres Molekulargewicht von ca. 260, die von Margarine, Rinderfett und Pflanzenölen ein solches von ca. 280 haben, so daß man aus dem mittleren Molekulargewichte der nicht flüchtigen Fettsäuren erkennen kann, ob eine Butter mit anormal niedriger Reichert-Meißlscher Zahl rein ist oder nicht.

Jodzahl.

Die Bestimmung der Jodzahl hat zur Butterprüfung wenig Anwendung gefunden, weil dieselbe für verschiedene Buttersorten sehr beträchtlich schwankt. v. Hübl fand z. B. 26·0—35·1, im Mittel 31·0, Moore 19·5—38·0, Woll[3]) 25·7—37·9, im Mittel aus 56 Proben 33·32, Williams[4]) bei 30 Proben 32·25—38·91, im Mittel 35·24, Thörner[5]) 28—32, Morse[6]) 24·2—44·8. Durch Verfütterung von Stoffen, welche Fette mit hoher Jodzahl enthalten, wird auch Butter mit erhöhter Jodzahl erhalten. Henriques und Hansen haben bei ihren bereits erwähnten Fütterungsversuchen mit Emulsionen von Leinöl Butterfett mit Jodzahlen bis zu 58, während einer kurzen Periode sogar solche mit der Jodzahl 70·4 erhalten. Baumert und Falke haben bei ihren Fütterungsversuchen mit Emulsionen von Sesamöl und Mandelöl Butterfett mit den Jodzahlen 54·4 und 52·4 erhalten, bei Kokosfettfütterung dagegen erhielten sie ein Butterfett mit der Jodzahl 36·1.

---

1) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 195.
2) ibid. 1899. 112.
3) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1888. 532.
4) The Analyst 1889. 14. 104.
5) Chem.-Ztg. 1894. 1154.
6) Chem.-Ztg. Rep. 1893. 79; aus Journ. Anal. et Appl. Chem. 1893. 7. 1.

Die zur Verfälschung der Butter benutzten, animalischen Fette haben sämtlich höhere Jodzahlen, dagegen hat Kokosöl die Jodzahl 8·9, so daß sich leicht Mischungen mit der richtigen Jodzahl herstellen lassen.

Spezialreaktionen.

In zweifelhaften Fällen kann es von Wert sein, auf einzelne Fette direkt zu prüfen: so z. B. auf Erdnußöl durch den Nachweis von einer größeren Menge Arachinsäure. Kokosfett kann nach Reychler[1]) dadurch erkannt werden, daß bei reiner Butter auf 100 Moleküle der gesamten, flüchtigen Fettsäuren, welche nach Analogie der Reichert-Meißlschen Zahl gewonnen werden, 90 Moleküle, bei Kokosfett dagegen nur 32 Moleküle löslicher Fettsäuren kommen. Vaudam[2]) hat gezeigt, daß die Menge der in Alkohol bei 60° C. löslichen Säuren bei Kokosfett viel größer ist als bei Butter und Margarine. Er fand die Sättigunskapazität der in Alkohol löslichen Säuren, ausgedrückt in Kubikcentimetern $\frac{n}{10}$-Kalilauge, für 5 g Fett:

	Anzahl der Kubikcentimeter $\frac{n}{10}$-Kalilauge:
bei 5 Butterproben	10·33—11·1
„ Kokosfett	44·2
„ Margarine	3·6

Nach Ranwez[2]) sind die Differenzen noch größer, wenn man in den in Alkohol löslichen Säuren die in Wasser löslichen Säuren ermittelt. Er fand die Sättigungskapazität dieser

für Butter zu . . 4·6—5·2,
„ Kokosfett zu . 42·0,
„ Margarine „ . 3·1 ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge für 5 g Fett.

Nach Bömer[3]) eignet sich die Phytosterinacetatprobe (siehe Schweinefett) in hervorragendem Maße zum sicheren Nachweise von Pflanzenfetten oder von mit Pflanzenfetten hergestellter Margarine in Butter.

Das Butterfett aus der Milch verschiedener Tiere wurde von A. Pizzi[4]) untersucht und hierbei folgende Resultate gefunden:

---

[1]) Bull. Soc. Chim. 1901. 3. Serie 25. 142.
[2]) Ann. Pharm. 1901. 7. 241; durch Chem.-Ztg. Rep. 1901. 240.
[3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1901. 1095
[4]) Staz. sperim. agrar. ital. 1894. 26. 615.

	Schmelzpunkt ° C.	Erstarrungspunkt ° C.	Reichert-Meißlsche Zahl nach Wollny bestimmt
Ziege	36·5	31	28·6
Schaf	29—30	12	32·9
Büffelkuh	38	29	26·2
Stute	—	—	11·2
Eselin	—	—	13·1

Die Gamoose-Butter, welche von einem Tiere stammt, das in Egypten die Stelle der europäischen Kuh vertritt, zeigt nach einer Analyse von Richmond[1]) die folgende Zusammensetzung:

Hehners Zahl: 86·9—87·5.

Reichert-Meißlsche Zahl: 34·7—35.

Verseifungszahl: 220·4—231·7.

Jodzahl: 32·0—35·0.

Das Butterfett aus Frauenmilch besitzt einen ausnehmend niedrigen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren. Die Reichert-Meißlsche Zahl wurde von Pizzi in einem Falle zu 1·4 gefunden.

Margarine.

Margarine sind diejenigen Speisefette, welche der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnlich sind, deren Fettgehalt aber nur zum kleinen Teile der Milch entstammt.

Zur Herstellung der Margarine werden folgende Rohstoffe verwendet:

I. Milch. Die Milch wird in der Form von Vollmilch, von Sahne, von Magermilch oder von kondensierter Milch[2]) verwendet. Vollmilch und Sahne finden nur bei der Herstellung der feineren Sorten Margarine Verwendung, die geringeren Sorten Margarine werden nur mit Magermilch hergestellt, viele Fabriken verwenden auch zu den feineren Sorten nur mehr Magermilch und keine Vollmilch oder Sahne. Die Milch wird pasteurisiert und je nach der Geschmacksrichtung der Konsumenten in süßem (Süddeutschland) oder in schwach saurem (Norddeutschland und Österreich) Zustande verarbeitet.

II. Fette:

1. Premier jus (s. Rindertalg), gewöhnlicher Rindertalg und Hammeltalg.
2. Oleomargarin (s. dort).
3. Neutral Lard und Neutrallard Imitation (s. Schweinefett).
4. Baumwollsamenöl und Baumwollsamenstearin.
5. Erdnußöl.
6. Sesamöl.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1891. 1794.

[2]) D. R.-P. No. 115173 vom 9. März 1900 der Düsseldorfer Margarinewerke.

7. Kokosfett; dasselbe wird nur sehr selten zu wasserhaltiger Margarine verarbeitet; dagegen ist in Bayern Schmelzmargarine, die Kokosfett enthält, beobachtet worden.[1])
8. Künstliche Glyceride der flüchtigen Fettsäuren. Auf einen Zusatz von solchen Glyceriden ist ein Patent[2]) genommen worden, es ist aber nicht bekannt, ob das Verfahren wirklich ausgeübt wird. Durch den Zusatz von Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren werden die Verseifungszahl und die Reichert-Meißlsche Zahl des Margarinefettes erhöht; würden daher die darauf bezüglichen Verfahren praktisch durchführbar sein, so würde die Unterscheidung von Margarine und von Butter sehr erschwert werden, man wäre dann einzig und allein auf die Sesamölprobe angewiesen.

III. Farbstoffe. Es werden dieselben Farbstoffe verwendet, welche zum Färben der Butter dienen.[3])

IV. Riechstoffe. Riechstoffe (Butterparfüms)[4]) werden vorzüglich bei Schmelzmargarine (in Österreich Margarinschmalz genannt) und bei Margarine in den Ländern verwendet, welche die Milch süß verarbeiten; in den Ländern, welche saure Milch verarbeiten, können sie entbehrt werden, weil die beim Sauerwerden der Milch entstehenden Stoffe genügen, um den verarbeiteten Fetten einen butterähnlichen Geruch zu geben.

V. Zusätze, um die Margarine bräunend und schäumend zu machen.[5]) Am weitesten verbreitet ist der Zusatz von Eigelb.

VI. Kochsalz und eventuell auch andere Konservierungsmittel.

Bei der Herstellung der Margarine wird in der folgenden Weise verfahren:

Die verschiedenen Fette werden bei möglichst niedriger Temperatur eingeschmolzen; die Schmelzkessel sind doppelwandig, der Mantel ist mit Wasser gefüllt und steht mit einer Dampf- und mit einer Wasserleitung in Verbindung, so daß die Temperatur des Mantels sehr leicht und sehr genau reguliert werden kann.

---

[1]) Sendtner, Forschungsber. üb. Lebensmittel u. ihre Beziehungen zur Hygiene 1895. II. 116.

[2]) O. Schmidt, D. R.-P. No. 102539 vom 22. April 1898 und D. R.-P. No. 107870 vom 27. November 1898.

[3]) Vielfach wird Butyroflavin (Dimethylamidoazobenzol) verwendet.

[4]) Dieselben enthalten meist ziemlich viel Buttersäure oder Propionsäure; J. Neudörfer u. Klimont erhielten ein Patent (D. R.-P. No. 135081) auf ein Verfahren zur Herstellung von stickstofffreier, haltbarer Kunstbutter, dadurch gekennzeichnet, daß die Fette mit den Geruch- und Geschmacksubstanzen vermengt werden, die aus Milch durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden; eventuell wird der Geruch durch Zusatz von Butyraldehyd, Isobutyraldehyd und Capronaldehyd verstärkt.

[5]) F. Wallenstein, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 60, 82 u. 112.

In größeren Anlagen besitzt man für jede Fettart einen besonderen Kessel, in welchem man stets einen größeren Vorrat von jedem Fett einschmilzt. Aus diesen Kesseln läßt man die verschiedenen Fette in einen ähnlichen Kessel laufen, der vor den Kirnmaschinen auf einem Geleise läuft und mit ihnen leicht in Verbindung gebracht werden kann, und der entweder im Inneren mit einer Skala versehen ist oder auf einer Wage ruht, so daß die Fette in dem gewünschten Verhältnis gemischt werden können. Während das Fettgemisch vorbereitet wird, wird die Milch in die Kirnmaschine gebracht. Die Kirnmaschine ist ein doppelwandiger, bedeckter Kessel, dessen Mantel ebenfalls eine Dampf- und eine Wasserzuleitung besitzt, und in dessen Inneren sich zwei vertikale Rührer befinden, welche sich gegeneinander bewegen und ca. 125 Umdrehungen in der Minute machen. Wenn die Milch eingefüllt ist, wird die Maschine geschlossen, das Rührwerk angestellt und das Fettgemisch zufließen lassen, am Schlusse wird auch noch die Farbe hinzugefügt. Das Mischen (Kirnen) wird so geleitet, daß die gemischte Masse eine bestimmte Temperatur habe, welche zwischen 25° und 46° C. schwankt; sie hängt hauptsächlich von der Zusammensetzung der Fettmischung und der gewünschten Konsistenz der fertigen Margarine ab. Die gekirnte Masse wird aus der Maschine auslaufen gelassen und durch einen Strahl von Wasser, das durch eine Kühlmaschine auf ca. 2° C. abgekühlt worden ist, zum Erstarren gebracht. Die erstarrte Masse bleibt ca. 12 Stunden bei 20° C. stehen, darauf wird sie in großen Walzen von dem größten Teil des eingeschlossenen, wäßrigen Milchserums befreit, gesalzen, so lange liegen lassen, bis das Salz vollständig gelöst ist und dann möglichst trocken geknetet. In die trocken geknetete Margarine wird durch besondere Mischmaschinen so viel Wasser eingeknetet, daß die fertige Margarine den gewünschten Wassergehalt hat.

Es werden verschiedene Sorten Margarine hergestellt:

1. Die sogenannten Spezialmarken, das ist besonders feine Margarine, welche auch schäumen und bräunen soll. Zu diesen werden nur die feinsten Fette verarbeitet, vielfach wird zu ihrer Herstellung Sahne verwendet, außerdem werden, wie bereits angeführt worden ist, verschiedene Zusätze gemacht, um das Schäumen und das Bräunen zu bewirken.

2. Marken, welche hauptsächlich zum Streichen auf Brot bestimmt sind. Zu diesen werden ebenfalls fein schmeckende Fette verwendet, die Fettzusammenstellung und die Kirntemperatur werden so gewählt, daß sich das fertige Produkt streichen läßt.

3. Marken, welche hauptsächlich zum Kochen und zum Backen bestimmt sind. Zu diesen werden Fette verarbeitet, welche eben-

falls hygienisch-einwandsfrei gewonnen werden, welche aber einen stärker hervortretenden, wenig butterähnlichen Geschmack haben; zur Herstellung der billigsten Marken werden nur Talg, Baumwollsamenöl und 10% Sesamöl verwendet.

4. Konditorei- oder Ziehmargarine. Diese zeichnet sich dadurch aus, daß sie sehr fest und zäh ist und sich daher mit Teig in dünne, zusammenhängende Schichten auswalzen läßt. Zu ihrer Herstellung verwendet man Fettgemische, welche einen höheren Schmelzpunkt haben als die für die anderen Sorten verwendeten und kirnt sie bei ziemlich hoher Temperatur (40°—46° C.).

5. Schmelzmargarine (Margarineschmalz). Diese wird in der Weise erhalten, daß man wasserhaltige Margarine bei niedriger Temperatur einschmilzt und 12 Stunden lang ruhig stehen läßt. Dabei setzen sich die Milchteile ab, das klare Fett wird abgezogen, filtriert und gekühlt. In Österreich werden die Rohfette, nachdem sie je nach der Jahrestemperatur mit Öl gemischt worden waren, bei bestimmten Temperaturen abgezogen und gekühlt.

Die Zusammensetzung der Margarine ist sehr verschieden; nach den Angaben einer deutschen Margarinefabrik werden folgende Schwankungen in der Zusammensetzung beobachtet:

Wasser	7—16 %
Eiweißkörper	0·3—2 „
Andere, stickstofffreie, organische Substanzen	Spuren—0·4 „
Asche (minus NaCl)	ca. 0·1 „
NaCl	Spuren—2·5 „
Fett	92—80 „

Margarine mit weniger als 10% Wasser kommt in der letzten Zeit nur mehr selten im Handel vor; nur die Konditoreimargarine ist gewöhnlich sehr arm an Wasser, sie enthält 7—10% Wasser. Die Streich- und die Kochmargarine enthält meistens 12—14% Wasser; die billigen Marken enthalten mehr Wasser und zwar bis zu 16%.

Der Gehalt an Eiweißkörpern ist durchschnittlich 1%. Die Spezialmarken, denen Eiweißkörper als bräunender Zusatz beigemischt worden sind, enthalten häufig bis zu 2%. Konditoreimargarine enthält gewöhnlich nur sehr geringe Mengen davon.

Mit den stickstofffreien, organischen Substanzen verhält es sich ähnlich wie mit den Eiweißkörpern, die Spezialmarken sind daran häufig reicher, die Konditoreimarken dagegen ärmer.

Der Kochsalzgehalt hängt hauptsächlich von der Geschmacksrichtung der Konsumenten ab; in den Gegenden, in denen gesalzene Margarine gehandelt wird, enthalten die minderen Marken immer mehr Salz als die feineren Marken, weil der stärker her-

vortretende Geschmack der verarbeiteten Fette einen größeren Salzzusatz gestattet, ohne daß er sich unangenehm bemerkbar macht.

Für die Untersuchung der Margarine ist vor allem die Bestimmung des Gehaltes an nicht fetten Körpern wichtig: d. s. Wasser, Eiweißkörper, stickstofffreie Substanzen, Asche (von Milchbestandteilen herrührend), Kochsalz und eventuell Konservierungsmittel. Die Bestimmung dieser Körper erfolgt nach den bei der Butter angegebenen Methoden.

Eigelb und Rohrzucker, welche den Spezialmarken häufig zugesetzt sind, können nach Mecke[1]) in folgender Weise bestimmt werden:

Eigelb. 100 g Margarine werden bei 45° C. geschmolzen und mit 50 ccm einer 1%igen Kochsalzlösung im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt. Nach dem Absetzen wird die wäßrige Lösung abgelassen, mit Petroläther ausgeschüttelt und nach dem Zusatz von Tonerdehydrat durch ein dichtes Filter filtriert; die Lösung bleibt gewöhnlich etwas trübe. Das Filtrat wird mit 250 ccm Wasser verdünnt. Wenn die Margarine Eigelb enthalten hat, so scheidet sich beim Verdünnen Vitellin in weißen Flocken ab.

Rohrzucker neben Milchzucker. 100 g Margarine werden in einem Mörser mit 60 ccm einer erwärmten, schwachen Sodalösung (um Inversion durch Milchsäure zu vermeiden) übergossen, gemischt und in ein Spitzglas gegossen. Letzteres wird einige Stunden in warmes Wasser gestellt; dann läßt man den Inhalt erkalten, durchbohrt die Fettmasse, gießt die wäßrige Lösung ab, säuert zur Abscheidung des Kaseïns mit Zitronensäure an und filtriert. 25 ccm des Filtrats werden direkt, weitere 25 ccm nach der Inversion mit Zitronensäure mit Fehlingscher Lösung in bekannter Weise gefällt. Aus der aus den ersten 25 ccm erhaltenen Kupfermenge läßt sich der Milchzucker, aus der Kupfermenge der zweiten 25 ccm der Milchzucker samt Rohrzucker berechnen. Bei der Berechnung ist der Wassergehalt der Margarine zu berücksichtigen.

Bei der Untersuchung des Fettes selbst ist zunächst darauf zu achten, ob es nicht etwa unverdauliche, unverseifbare Substanzen enthält. J. F. Geisler[2]) will in mehreren Oleomargarinproben Paraffin und zwar 5—11·76 % nachgewiesen haben; diese Beobachtung steht aber ganz allein da. Versuche über die Verdaulichkeit der Margarine von A. Mayer,[3]) A. Jolles[4]) und von

---

[1]) Mecke, Zeitschr. f. öff. Chem. 1899. 5. 231—232 u. 496—497.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1899. 605.

[3]) Dr. A. Mayer, Die Kunstbutter, ihre Fabrikation u. ihr Gebrauchswert, Heidelberg 1884.

[4]) Über Margarin. Eine hygienische Studie.

H. Lührig[1]) haben ergeben, daß Margarine beinahe ebenso leicht verdaulich ist und ebenso ausgenutzt wird wie Naturbutter.

Bei der Untersuchung des Fettes kann es sich noch darum handeln zu prüfen, ob die Margarine, von der das Fett stammt, den in Österreich und in Deutschland geltenden Bestimmungen entsprechend hergestellt worden ist, und zwar:

1. ob nicht etwa auf 100 Gewichtsteile der nicht der Milch entstammenden Fette mehr als 100 Gewichtsteile Milch oder eine entsprechende Menge Rahm verwendet worden sind;
2. ob in 100 Gewichtsteilen der angewandten Fette und Öle mindestens 10 Gewichtsteile Sesamöl enthalten sind.

Auf die angewandte Menge Milch oder Rahm kann aus der Reichert-Meißlschen Zahl des Fettes ein Schluß gezogen werden. Margarine, die nach den Vorschriften des Gesetzes hergestellt worden ist, enthält höchstens 3·5 % Milchfett. Die zur Herstellung der Margarine verwendeten Fette haben eine Reichert-Meißlsche Zahl von 0·7—1·0; das Milchfett hat, von Ausnahmefällen abgesehen, eine Reichert-Meißlsche Zahl von 24—32. Legt man die höchsten Werte 1·00 und 32 zu Grunde, und berechnet man die Reichert-Meißlsche Zahl für das Mischfett, so findet man die Zahl 2·1. Es wäre demnach Margarine mit einer höheren, Reichert-Meißlschen Zahl als 2·1 als den gesetzlichen Vorschriften nicht entsprechend zu beanstanden,[2]) vorausgesetzt, daß das Margarinefett kein Kokosfett oder Palmkernöl enthält. Da die letzteren Fette eine hohe, Reichert-Meißlsche Zahl aufweisen, können auch sie dieReichert-Meißlsche Zahl des Margarinefettes über die Grenze von 2·1 erhöhen. Dazu gehören aber so bedeutende Zusätze von diesen Fetten, daß ihr Vorhandensein aus der stark erhöhten Verseifungszahl (Margarinefett hat gewöhnlich eine Verseifungszahl von 195—198) nachgewiesen werden kann.

Auf den gesetzlich vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl wird die Margarine in der folgenden Weise geprüft: 5 ccm des klaren Margarinefettes werden mit 95 Teilen Baumwollsamenöl gemischt. Das Gemisch wird mit konzentrierter Salzsäure und mit alkoholischer Furfurollösung geprüft (s. Sesamöl); Margarine, die den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl enthält, muß dabei eine deutliche, rote Färbung der Salzsäureschichte ergeben.

2. Talg (Unschlitt).

Man unterscheidet im Handel zweierlei Sorten von Talg, nämlich Rindertalg oder Ochsentalg von Stieren, Ochsen, Kühen

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1899. 484.
[2]) Windisch, Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte XII. 590.

und Kälbern und Hammeltalg oder Schöpsentalg von Hammeln, Schafen und Ziegen.

Wenngleich der Talg stets von denselben Tierarten stammt, so hängt doch die Beschaffenheit, welche seine industrielle Verwertung beeinflußt, von einer Reihe von Umständen ab, so z. B. von der Ernährungsart, dem Gesundheitszustand, dem Alter und Geschlechte des Tieres, von dem Klima, in welchem das Tier gelebt hat, und von der Jahreszeit, in welcher es getötet wurde.

Außerdem zeigt das Fett Verschiedenheiten in der Zusammensetzung, je nach dem Körperteile, dem es entstammt.

Der Wert des Talges hängt von seiner Färbung, seiner Härte und seinem Geruche ab.

Der rohe Talg (Rohunschlitt), wie er von den Metzgern an die Kerzen- und Seifenfabriken abgeliefert wird, ist im Zellgewebe eingeschlossen und noch mit Haut- und Blutteilen in größerer oder geringerer Menge behaftet.

Man sortiert ihn häufig in den Rohkern und den Rohausschnitt.

Der Rohkern (Nierenfett) enthält die größeren, zusammenhängenden Fettmassen, die man nach ihrer Lage im Tierkörper als Eingeweidefett (Bandelfett), Herz-, Lungen-, Stichfett (Fett der Halsteile), Taschenfett (Fett der Genitalgegend) und Netzfett unterscheidet.

Zum Rohausschnitt kommen die stark mit Blut- und Hautteilen durchsetzten Abfälle, das Fett von den Beinen etc.

Das Ausschmelzen des Talges geschieht entweder in Kupferkesseln über freiem Feuer, oder mit Dampf mit oder ohne Wasserzusatz, oder nach einer von Arcet[1]) angegebenen Methode durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. Von Evrard[2]) wurde ein Verfahren zum Ausschmelzen des Talges unter Zusatz einer Lösung, welche eine kleine Menge Ätznatron enthält, empfohlen. Bei der Talggewinnung durch Schmelzen über freiem Feuer oder mit Dampf mit oder ohne Wasserzusatz werden insbesondere die Eiweißkörper der Zersetzung unterworfen und Produkte von mehr oder weniger gelber Farbe und mitunter unangenehmem Geruch erhalten. Rost & Co. in Dresden stellen einen Apparat zum Ausschmelzen des Talges her, welcher im wesentlichen aus einem mit Dampfheizung versehenen Kasten besteht, auf dessen verzinnten Einlagen der zerschnittene Talg bei niedriger Temperatur ausgeschmolzen wird. Der Apparat besitzt eine gut wirkende Reguliereinrichtung, wodurch ein Überhitzen des zu schmelzenden Materiales vollständig zu vermeiden ist.

1) Dinglers Polyt. Journ. 31. 37.
2) Dinglers Polyt. Journ. 120. 204.

Bei der Talgschmelze mit Wasserzusatz bildet sich aus dem Gewebe Leim, welcher sich beim Erhitzen weiter zersetzt, und die Zersetzungsprodukte bleiben im Talg. Um die erwähnten Übelstände zu vermeiden, hat Lidoff[1]) die Talgschmelze im Vakuum versucht. Er verwendet eine Luftverdünnung entsprechend einem Drucke von 350—400 mm Wassersäule und erhitzt durch 1 bis $1^1/_2$ Stunden. Der so hergestellte Talg ist, wenn gutes Rohmaterial verwendet wurde, von rein weißer Farbe und kristallinischer Struktur, geruchfrei und sehr haltbar. Die Grieben werden bei diesem Verfahren nicht zerkocht, besitzen noch die Struktur des Gewebes und geben ein gutes Viehfutter und ein sehr gutes Material zur Leimerzeugung ab. Beim Ausschmelzen bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure können die Grieben nicht als Viehfutter Verwendung finden.

Beim Ausschmelzen unter Zusatz einer kleinen Menge Ätznatron erhält man fast geruchlosen Talg, jedoch eine geringere Ausbeute als beim Schmelzen mit Säure.

Der Rohkern wird zumeist bei einer Temperatur von 60° bis 65° C. ausgeschmolzen und nach einigem Stehen von den Verunreinigungen abgegossen. Das Produkt heißt „Premier jus". Dann läßt man das Fett bei ca. 35° C. kristallisieren und preßt bei dieser Temperatur aus, der Rückstand ist Prima-Preßtalg, welcher der Kerzenfabrikation zugeführt wird, das abgepreßte Fett ist das zur Kunstbutterfabrikation verwendete Prima-Margarin (Oleomargarin).

Der Rohausschnitt gibt ausgeschmolzen den „Secunda Premier jus", der wie Kernunschlitt behandelt Sekunda-Preßtalg und Sekunda-Margarin liefert, welch letzteres zur Seifenfabrikation verwendet wird.

Preßt man den Talg bei niedrigerer Temperatur ab, so erhält man das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Talgöl (Huile de suif, Tallow oil).

Kann das Rohunschlitt nicht direkt in eine Fabrik abgeliefert werden, so wird das Gesamtfett von den ganzen Tieren meist in kleinen Seifensiedereien über freiem Feuer oder mit Dampf ausgeschmolzen und bildet dann das Handelsunschlitt. Ist auch hier eine Sortierung vorgenommen worden, so unterscheidet man Kernunschlitt und Ausschnittunschlitt.

In den Handel kommen somit: Geschmolzenes Unschlitt, Preßtalg und Margarin.

Gewöhnlich wird der Talg nach dem Erstarrungspunkte der Fettsäuren, dem „Talgtiter", verkauft.

---

[1]) Führer durch die Fettindustrie 1901. 9.

Dalican fand folgende Talgtiter für Talg und talgähnliche Fette:

Pariser Talg	43·5° C.	Rindertalg (Odessa)	44·5° C.
Gewöhnlicher Rindertalg	44 „	Hammeltalg (Odessa)	45 „
Rindertalg (Nierenfett)	45·5 „	Talg aus New York	43·2 „
Gewöhnlicher Hammeltalg	46 „	Rindertalg (Buenos-Ayres)	44·5 „
Hammeltalg (Nierenfett)	48 „	Hammeltalg (Buenos-Ayres)	45 „
Knochenfett	42·5 „	Florentiner Talg	44 „
Russischer Talg	43·5 „	Wiener Talg	44·5 „

Nach de Schepper und Geitel haben Talg und Fette, welche zu seiner Verfälschung dienen können, folgende Erstarrungspunkte:

	°C.
Talge	40·0—46
Margarin	38·0—44
Preßtalg	50·5
Hammeltalge	46·1
Rindertalge	44·5
Suif d'épluchures[1])	40·7—42·3
Knochenfett[2])	40·3
Baumwollstearin	40·05
Baumwollsamenöl	34·0
Kokosnußöl	23·0
Stearin grease	44·0

Shukoff[3]) führt folgende Erstarrungspunkte an:

	°C.
Rindertalg	42·8
Stadttalg aus St. Petersburg Ia	45—46·6
Stadttalg aus St. Petersburg IIa	39·3—43·2
Hammeltalg von Orenburg	42·4
Hammeltalg aus dem Süden	46·8
Benzinknochenfett	40—42
Benzinknochenfett aus Pferdeknochen	38·2
Weißes Naturknochenfett	40—44·5
Kokosfett	22·6—22·7

---

[1]) Suif d'épluchures ist ein von Frankreich aus in den Handel gebrachtes Fett, welches beim Trocknen nach schwefliger Säure riecht, grüne Farbe zeigt, und wahrscheinlich durch Vermischen eines tierischen Fettes mit schlechtem Olivenöl hergestellt ist.

[2]) Enthält 4·5 % Asche, welche teilweise als Seife vorhanden ist.

[3]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 229.

Moser von Moosbruch[1]) teilt folgende an der k. k. landw. Versuchsanstalt in Wien gefundene Erstarrungspunkte verschiedener Talgfettsäuren mit:

Talge	Rasse oder Schlag und Alter in Monaten									
	Shorthorn Vollblut (38)	Shorthorn-Holländer (25)	Berg-schecken (84)	Egerländer (72)	Mürzthaler (66)	Allgäuer (48)	Mariahofer (56)	Ungarisch (podol.) (60)	Ungarisch (podol.) (84)	Ungarisch (podol.) (77)
Schmelzpunkt der Fettsäuren (° C.) . . .	43·9	39·2	45·2	41·5	43·9	47·3	40·0	43·8	39·7	40·4
Erstarrungspunkt der Fettsäuren (° C.) .	42·2	36·6	43·0	39·4	41·5	44·6	37·9	41·5	37·7	37·9
Feste Fettsäuren in 100 Gewichtst. Fett (Dalican)	41	—	43·7	—	39	49·8	—	39	—	—

a) Rindertalg.

Rindstalg, Unschlitt. — Sebum bovinum. — Suif de bœuf. — Beef tallow.

Der Rindertalg ist schwach gelblich oder grauweiß und auch in dünnen Schichten undurchsichtig. 1 Teil Talg löst sich in 40 Teilen Alkohol von 0·821 spez. Gew.

Bis vor kurzer Zeit wurde angenommen, daß der Rindertalg und der Hammeltalg nur aus Stearin, Palmitin und Oleïn besteht, Hansen hat jedoch aus demselben folgende gemischte Glyceride isoliert:

		Schmelzpunkt	Verseifungszahl	Jodzahl
	ein Distearopalmitin	62·5° C.	195·65	—
	„ Dipalmitostearin	55° C.	200·2	—
	„ Dipalmitooleïn	48° C.	202·7	30·18
und	„ Stearopalmitooleïn	42° C.	195·0	29·13

Die Zusammensetzung des Talges ist je nach der Körperstelle eine verschiedene, das Taschenfett ist das weichste, das Eingeweidefett das härteste.

Leopold Mayer[2]) fand bei der Untersuchung des Fettes von verschiedenen Stellen eines dreijährigen, ungarischen Ochsen die in der nachstehenden Tabelle angeführten Werte.

---

[1]) Bericht der k. k. landw. chem. Versuchsanstalt in Wien 1882. 1883.
[2]) Wagners Jahresber. 1880. 844.

Rindertalg.

Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Hehnersche Zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Jodzahl	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer
Bei 15° C.: 0·943—0·952 (Dieterich), 0·925—0·929 (Hager). Bei 50° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8950 (Allen). Bei 98° C. (bezogen auf Wasser von 15·5° C.): 0·8626 (Allen). Bei 100° C.: 0·860—0·861 (Wolkenhaar), (bezogen auf Wasser von 15° C.: 0·860 (Königs), 0·860 (Thörner).	45°—46° C., manchmal 42°—43° C., nie unter 40° C. (Wolkenhaar) 47·6° bis 48·5° C. (Dieterich) 42·5° bis 43° C. (Wimmel) 43·5° bis 45° C. (Rüdorff) 43°—49° C. (Thörner) 43° bis 44·5° C. (Beckurts u. Oelze)	37·0° C. (Chateau) 36°—38° C. (Wimmel) 37·0° C. (Beckurts u. Oelze) 27°—35° C. (Rüdorff) 37° C. (Thörner)	195·7—200 (Filsinger) 193·2—198 (Köttstorfer) 195—195 (Thörner) 195—198·4 (Ulzer)	95·6 (Bensemann) 95·4—96 (Mayer)	0·50	40·0 (v. Hübl) 43·3—44 (Wilson) 35·4—36·4 (Filsinger) 35·6—38·9 (Dieterich) Australischer: 45·2 Berliner: 38·3 (Wallenstein u. Finck) 38—40 (Thörner) 39—41·2 (Ulzer)	Bei 40° C.: 49 (Mansfeld) 45 (Beckurts u. Seiler) Brechungsquotient bei 60° C.: 1·4510 (Thörner)

Fettsäuren.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Mittleres Molekulargewicht	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren
Bei 100° C. (Wasser von 100° C. = 1): 0·8698 (Archbutt)	45° C. (v. Hübl) Anfang: 43° bis 44° C. Ende: 46° bis 47° C. (Bensemann) 44·5°—46° C. (Beckurts u. Oelze) 45° C. (Thörner)	43·5°—45° C. (Dalican) 44·5° C. (de Schepper u. Geitel) 43° C. (v. Hübl) 43°—45° C. (Thörner) 43·9°—45° C. (Ulzer) 39·3°—46·6° C. (Shukoff)	270—285 (Ald. Wright)	41·3 (Williams) 25·9 (?)—32·8 (Morawski u. Demski)	92·2—92·4 (Wallenstein u. Finck)

Bezeichnung des Fettes	Fettsäuren in Prozenten	Verseifungszahl		Schmelzpunkt des Fettes nach Pohl	Erstarrungspunkt des Fettes nach Pohl	Schmelzpunkt der Fettsäuren nach Pohl	Erstarrungspunkt der Fettsäuren nach Dalican	Stearinsäure von 54·8° C. Schmelzpunkt in Prozenten	Ölsäure von 54° C. Erstarrungspunkt in Prozenten
		des Fettes	der Fettsäuren	° C.	° C.	° C.	° C.		
Eingeweidefett	95·7	196·2	201·6	50·0	35·0	47·5	44·6	51·7	48·3
Lungenfett . .	95·4	196·4	204·1	49·3	38·0	47·3	44·4	51·1	48·9
Netzfett	95·8	193·0	203·0	49·6	34·5	47·1	43·8	49·0	51·0
Herzfett	96·0	196·2	200·3	49·5	36·0	46·4	43·4	47·5	52·5
Stichfett	95·9	196·8	203·6	47·1	31·0	43·9	40·4	38·2	61·8
Taschenfett . .	95·4	198·3	199·6	42·5	35·0	41·1	38·6	33·4	66·8

Die folgende Tabelle von Pastrovich enthält gleichfalls Analysenresultate von Rindertalgen von verschiedenen Körperstellen:

	Talgtiter ° C.	Jodzahlen
Rindertalg von den Lungen	44·95	42·17
„ „ „ Bandeln	44·9	41·38
„ vom Netz	44·6	42·12
„ von den Taschen	40·7	48·27
„ (Bankausschnitt)	40·5	48·17
Türkischer Schaftalg	47·1	33·71
Dalmatinischer Schaftalg	48·6	35·57
„ „	47·25	35·78
„ „	49·6	36·88

Der Gehalt an freien Fettsäuren ist im Rindertalg sehr verschieden. Deering fand die Säurezahl in 20 Proben zwischen 3·5 und 50 schwankend. In der großen Mehrzahl der Fälle liegt sie nach dem Verfasser zwischen 2 und 7.

Untersuchung des Talges.

Die Bestimmung des Gehaltes an Wasser und Nichtfetten geschieht in gewöhnlicher Weise (vgl. S. 296). Die Nichtfette bestehen in nicht verfälschtem Talg aus Hautfragmenten, Leimsubstanz und phosphorsaurem Kalk. Shukoff fand den Gehalt an Wasser und Nichtfetten in Ia Petersburger Stadttalg zu 0·5%, in IIa Petersburger Stadttalg zu 1—3%.

Weiches Ausschnittunschlitt wird zuweilen in der Weise verfälscht, daß man ihm im geschmolzenen Zustande etwas Kalk einrührt, wodurch es härter wird, indem sich Kalkseife bildet. Diese Beimengung bleibt bei der zur Bestimmung der Nichtfette vorgenommenen Extraktion des Fettes mit Äther oder Chloroform bei diesen zurück, im Rückstande wird dann eine Kalkbestimmung ausgeführt.

Die Untersuchung des getrockneten und filtrierten Fettes wird nicht nur zum Nachweise etwa vorhandener Verfälschungen, sondern auch zur Wertbestimmung ausgeführt.

Wertbestimmung. Der Talg ist um so wertvoller, je höher sein Schmelzpunkt und der Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt (Talgtiter) seiner Fettsäuren liegt. In erster Linie ausschlaggebend ist der Talgtiter. Der Talgtiter guter Sorten liegt nach Dalican nicht unter 44° C. Zur Bestimmung des Talgtiters stehen die Methoden von Dalican, Wolfbauer und Shukoff in Anwendung (s. S. 124ff).

Ein größerer Gehalt an freien Fettsäuren beeinträchtigt nach L. Mayer den Wert des Talges, indem dann die durch Kalkverseifung hergestellten Fettsäuren dunkel sind. Man bestimmt die Menge der freien Fettsäuren nach S. 211, wobei man das mittlere Molekulargewicht der Talgfettsäuren zu 275 annimmt (siehe auch Stearinkerzen S. 296ff).

Nachweis von Verfälschungen. Die Fettsubstanz selbst kann unter Berücksichtigung des Preises mit Harz, Harzölen Paraffin, Palmkernöl, Kokosöl, Baumwollstearin, Wollfett, Hammeltalg etc. verfälscht sein.

Der Nachweis und die Bestimmung von Harz, Harzöl und Paraffin geschieht nach den gewöhnlichen Methoden.

Kokosnußöl und Palmkernöl. Ein Gehalt des Talges an diesen beiden Fetten ist an der sehr erhöhten Verseifungszahl sehr leicht zu erkennen, da dieselbe für Talg ca. 196, für Kokosöl aber 257·3—268·4 und für Palmkernöl 247·6 beträgt. Außerdem wird durch solche Zusätze der Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt der Fettsänren und die Jodzahl herabgedrückt.

Rödiger[1]) weist diese Fette im Talg unter Benutzung der Eigenschaft ihrer Seifen, sich schwerer als Talgseife aussalzen zu lassen, nach.

Diese Probe gibt jedoch nur in der Hand eines erfahrenen Praktikers brauchbare Resultate.

Der feste Anteil des destillierten Wollfettes (das Woll-

---

[1]) Chem.-Ztg. 1882. 118.

stearin) wird nach Leopold Mayer[1]) zur Verfälschung des Talges benutzt. Um dasselbe nachzuweisen, wird die Probe verseift und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdampfen mit Äther verbleibende Rückstand wird (S. 49) auf Cholesterine geprüft. Da kein anderes Fett so beträchtliche Mengen Cholesterine enthält wie Wollfett, so ist diese Probe ganz zuverlässig. Eine mit Wollfett versetzte Fettprobe gibt, in Essigsäureanhydrid gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, eine grüne Lösung.[2]) Im destillierten Wollfett finden sich keine Triglyceride, sondern nur freie Fettsäuren (meist Stearinsäure und Isoölsäure), infolgedessen ist der Gehalt eines damit verfälschten Unschlittes an freien Fettsäuren sehr groß. Die aus solchem Unschlitte gewonnenen Fettsäuren werden schon nach einigen Tagen gelb und zeigen den von der Anwesenheit flüchtiger Fettsäuren herrührenden, charakteristischen Geruch des Wollfettes.

Ziegen- und Bockstalg, welcher im Handel oft als Hammeltalg bezeichnet wird und viel geringwertiger als echter Hammeltalg ist, indem er sich trotz seines hohen Schmelzpunktes und großen Stearingehaltes zur Kerzenfabrikation nicht so gut eignet, weil die daraus abgeschiedenen Fettsäuren nicht schön kristallinisch, sondern amorph erstarren und die Ölsäure sich infolgedessen nicht gut auspressen läßt, dient gleichfalls zur Verfälschung des Rindertalges. Die Kerzen aus solchem Talge bekommen, wenn man nach dem gewöhnlichen Verfahren arbeitet, keinen Klang und dunkeln infolge ihres Ölsäuregehaltes nach.

Nach Leopold Mayer kommt eine Mischung von 70% solchen „Hammeltalgs“ und 30% Cottonöl als „Rindertalg“ in den Handel. Diese Mischung kann weder durch den Schmelzpunkt der Fettsäuren (45° C.), noch durch die Verseifungszahl oder Jodzahl von echtem Rindertalg unterschieden werden. Zum Nachweise des Cottonöles (siehe dort) werden die Halphensche Reaktion, die Salpetersäurereaktion und die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren dienen.

Cottonstearin wird in gleicher Weise nachgewiesen.

Wolkenhaar hält die Salpetersäurereaktion für unzuverlässig, weil sich weniger sorgfältig ausgeschmolzener, unverfälschter Talg ähnlich verhält, und findet sie nur dann einigermaßen maßgebend, wenn der Schmelzpunkt der Probe gleichzeitig unter 40° C. und das spez. Gew. über 0·861 liegt.

Es dürfte sich empfehlen, solchen unreineren Talg vor der

---

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 247. 305.

[2]) Rep. f. analyt. Chem. 1886. 127.

Prüfung sorgfältig zu filtrieren, indem dann wohl die färbenden Verunreinigungen zurückgehalten werden.

Nach Mayer gelingt der Nachweis dieser Verfälschung auch, wenn man die geschmolzene Probe im Trockenkasten bei 35° C. kristallisieren läßt und nach ca. 18 Stunden durch ein Tuch abpreßt. Das Filtrat prüft man auf den Schmelzpunkt der Fettsäuren, welcher bei mit Cottonöl verfälschtem Unschlitt unter 39°—40° C. liegt, und auf die Jodzahl. Dieselbe ist für das Filtrat aus Cottonölhaltigem Unschlitt 75—80, aus reinem Unschlitt ca. 55.

Vergl. überdies auch den Nachweis von Cottonöl in Schweinefett.

b) Hammeltalg.

Sebum ovillum. — Suif de mouton. — Mutton suet.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Brechungsquotient
Bei 15° C.: 0·937—0·940 (Hager), 0·937—0·961 (Dieterich). Bei 100° C. (bezogen auf Wasser von 15° C.): 0·860 (Königs), 0·858 (Thörner).	50°—51° C. (Bensemann) 47°—49° C. (Dieterich) 46·5°—47·4° C. (Rüdorff) 47°—50·5° C. (Wimmel) 44°—45·5° C. (Beckurts u. Oelze) 44°—45° C. (Thörner)	32°—36° C., die Temperatur steigt um einige Grade (Rüdorff) 40°—41° C. (Thörner) 32°—36° C. (Beckurts u. Oelze)	95·54 (Bensemann)	195·2 (Thörner) 196 bis 196·5 (Ulzer)	35·2—46·2 (Wilson) 34·8—37·7 (Dieterich) 32·7 (Thörner) 38·6 (Wallenstein u. Finck) 36 (Beckurts u. Oelze) 38·2—39·8 (Ulzer)	Bei 60° C.: 1·4501 (Thörner)

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Brechungsindex
Anfang: 49° bis 50° C. Ende: 53° bis 54° C. (Bensemann) 46°—47° C. (Thörner) 45°—47° C. (Beckurts u. Oelze)	45°—46° C., auch 43·20° C. (Dalican) 46·1° C. (Schepper u. Geitel) 41·0° C. (Thörner) 43·8°—46·3° C. (Ulzer) 42·4°—46·8° C. (Shukoff)	210 (Thörner)	34·8 (Thörner)	92·7 (Wallenstein u. Finck)	Bei 60° C.: 1·4374 (Thörner)

Der Hammeltalg kommt dem Rindertalg in seinen Eigenschaften sehr nahe, nur liegen die Schmelz- und Erstarrungspunkte des Fettes und der Fettsäuren meist höher als bei diesem.

Hansen[1]) hat aus dem Hammeltalge ebenso wie aus dem Rindertalge ein Distearopalmitin, ein Dipalmitostearin, ein Dipalmitooleïn und ein Stearopalmitooleïn isoliert.

Zwei von dem Verfasser untersuchte Proben enthielten 0·72 und 1·8 % freier Fettsäuren auf Ölsäure berechnet. Fischer fand in drei älteren Proben den auf Ölsäure berechneten Gehalt an freien Fettsäuren zwischen 6·1 und 9·3 % schwankend. Chevreul und Braconnat konstatierten in einer Probe einen Gehalt von 80 % fester und 20 % flüssiger Triglyceride. Diese Resultate stehen jedoch mit der Jodzahl nicht im Einklange. Der letzteren nach wäre das Verhältnis der flüssigen Fettsäuren zu den festen beiläufig 44 : 45. Die Zusammensetzung des Fettes von verschiedenen Körperstellen von zwei Hammeln gibt Moser von Moosbruch[2]) wie folgt an:

	Fett			1 g Fett beansprucht zur Verseifung Kalihydrat in mg	der Fettsäuren		Gemenge der drei Fettarten nach deren Mengenverhältnis im Körper					
								des Fettes		1 g Fett beansprucht zur Verseifung Kalihydrat in mg	der Fettsäuren	
	von	Schmelzpunkt in °C.	Erstarrungspunkt in °C.		Schmelzpunkt in °C.	Erstarrungspunkt in °C.	Mengenverhältnis	Schmelzpunkt in °C.	Erstarrungspunkt in °C.		Schmelzpunkt in °C.	Erstarrungspunkt in °C.
Hammel No. 1	Nieren	54·0	40·9	195·2	56·2	51·9	3					
	Netz und Darm	52·0	39·9	194·8	54·9	50·6	10	51·6	39·8	194·2	53·8	49·6
	Fetthaut	48·6	34·9	194·4	50·7	46·2	5					
Hammel No. 2	Nieren	55·0	40·7	194·8	56·5	51·9	2					
	Netz und Darm	52·9	39·2	194·6	55·8	50·4	12	52·4	38·4	194·8	54·0	48·1
	Fetthaut	49·5	34·1	194·2	51·1	43·7	3					

c) Hirschtalg.

Graisse de cerf. — Stag fat.

Schmelzpunkt: 49°—49·5° C. (Beckurts und Oelze).[3])
Erstarrungspunkt: 48° C. (Beckurts und Oelze).

---

[1]) Arch. Hyg. 192. 42. 1; Chem.-Ztg. Rep. 1902. 93.

[2]) Bericht der k. k. landw. Versuchsst. in Wien, 1882. 1883.

[3]) Beckurts u. Oelze, Arch. Pharm. 1895. 233. 249.

Jodzahl: 20·5 (Beckurts und Oelze).

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 49·5° C. (Beckurts und Oelze).

Der in der Pharmacie mitunter angewendete Hirschtalg besitzt gegenüber dem Rindertalg und Hammeltalg einen größeren Gehalt an Glyceriden fester Fettsäuren; er unterscheidet sich dementsprechend meist auch von den genannten Fetten durch seine niedrige Jodzahl, den höheren Schmelzpunkt und höheren Erstarrungspunkt der Fettsäuren und das verhältnismäßig hohe spezifische Gewicht.

Amthor und Zink[1]) fanden für Edel- und Damhirschfett die folgenden Mittelwerte der physikalischen und chemischen Konstanten.

Fett vom	Spezifisches Gewicht		Schmelzpunkt		Erstarrungspunkt		Jodzahl		Verseifungszahl		Reichertsche Zahl	Acetylzahl d. Fettsäuren	Säurezahl	
	des Fettes	der Fettsäuren	des Fettes	der Fettsäuren	des Fettes	der Fettsäuren	des Fettes	der Fettsäuren	des Fettes	der Fettsäuren			frisch	alt
			° C.	° C.	° C.	° C.								
Edelhirsch (von 2 Individuen).	0·9670	0·9685	51—52	50—52	39—40	46—48	25·7	23·6	199·9	201·3	1·66	16·4	3·5	5·9 (1 Jahr alt)
Damhirsch (von 4 Individuen).	0·9615	0·9524	52—53	50—53	40	47—48	26·4	28·2	195·6	201·4	1·70	18·4	2·90	5·3 (1 Jahr alt)

Wachtel[2]) fand die Acetylzahl der Fettsäuren eines 28 Jahre alten Edelhirschtalges zu 40·1, die Reichertsche Zahl zu 8 und die Säurezahl zu 64·7.

3. Rehfett.[3])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9659.
Schmelzpunkt: 52°—54° C.
Erstarrungspunkt: 39°—41° C.
Hehnersche Zahl: 95·8.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 1.
[2]) Chem.-Ztg. 1890. 904.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 1.

Reichertsche Zahl: 0·99.
Verseifungszahl: 199·0.
Jodzahl: 32·1.
Spez. Gew. der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9622.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 62°—64° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 49°—50° C.
Verseifungszahl der Fettsäuren: 200·5.
Jodzahl der Fettsäuren: 27·9(?).
Acetylzahl der Fettsäuren: 12·5.

Die vorstehenden Konstanten sind Mittelwerte der Fette von sechs Individuen (Amthor und Zink).

Das Rehfett ist dem Hirschtalg sehr ähnlich und beinahe so fest wie Walrat.

Die Säurezahl schwankt bei den von Amthor und Zink untersuchten Proben zwischen 1·74 und 3·3 (die letzte Zahl in einem $1^1/_2$ Jahre alten Fette).

4. Elchfett, Elentiertalg.[1])

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Reichertsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Bei 15° C.: 0·9625 (Amthor u. Zink)	49° bis 52° C. (Amthor u. Zink)	37° bis 38° C. (Amthor u. Zink)	0·78 (Amthor u. Zink)	195·1 (Amthor u. Zink) 200 (Shukoff)	35·0 (Amthor u. Zink) 35·9 (Shukoff)

Fettsäuren.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl
Bei 15° C.: 0·9584 (Amthor u. Zink)	53°—55° C. (Amthor u. Zink)	48°—50° C. (Amthor u. Zink) 46·7° C. (Shukoff)	201·4 (Amthor u. Zink)	27·8 (Amthor u. Zink)	16·2 (Amthor u. Zink)

Den Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen fand Shukoff in einer Probe zu 0·23 %.

Der Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet wird

[1]) Amthor u. Zink, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 1. — Shukoff, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 229.

für das frische Fett von Amthor und Zink zu 0·43 % und für das zwei Jahre alte Fett zu 1·65 % angegeben. Shukoff fand den Gehalt an freien Fettsäuren in einer Probe zu 1·8 %.

5. Renntierfett.[1])

Schmelzpunkt: 47·8° C. (Rarassew).
Erstarrungspunkt: 45·73° C. (Rarassew).
Verseifungszahl: 194·4—198·8 (Rarassew).
Jodzahl: 31·36—35·80 (Rarassew).
Jodzahl der Fettsäuren: 34·5 (Rarassew).

Das Renntierfett zeichnet sich besonders durch einen hohen Gehalt an Tristearin aus; die Fettsäuren einer von Rarassew untersuchten Probe (wahrscheinlich einer Mischung von Nieren- und Epidermalfett) bestanden aus 61·1 % Stearinsäure, 1·4 % Palmitinsäure und 38·5 % Ölsäure. Die Säurezahl zweier von Rarassew untersuchter Proben betrug 4·35 resp. 5·3.

Das Renntierfett bildet kein Handelsprodukt. Es wird hauptsächlich als Speisefett und zur Herstellung von Kerzen verwendet.

6. Gemsenfett.[2])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9697.
Schmelzpunkt: 54°—56° C.
Erstarrungspunkt: 42°—43° C.
Reichertsche Zahl: 1·8.
Verseifungszahl: 203·3.
Jodzahl: 25.
Spez. Gew. der Fettsäuren: 0·9546.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 57°—58° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 51°—52° C.
Verseifungszahl der Fettsäuren: 206·5.
Jodzahl der Fettsäuren: 24·4.
Acetylzahl der Fettsäuren: 7·5.

Das Gemsenfett ist ein graugelbes, sehr festes Fett von etwas scharfem, bockartigem Geruch.

Die Säurezahl einer von Amthor und Zink untersuchten, von mehreren Individuen stammenden Probe wurde zu 3·2 gefunden.

[1]) Tischtschenko, Journ. d. kais. russ. techn. Ges. 1900. 34. 63.
[2]) Amthor u. Zink, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 1.

7. Schweinefett.

Schweineschmalz. — Axungia Porci, Adeps suillus. — Graisse de porc, Saindoux. — Lard.

In Deutschland wird Schweinefett nur vereinzelt im Großbetriebe gewonnen; der größte Teil des in Deutschland erzeugten Schmalzes wird in den einzelnen Schlächtereien durch Ausschmelzen von Schweinerohfett, meist in Kesseln über freiem Feuer, dargestellt. Man verwendet dazu die im Innern des Körpers angesetzten Fettpartien: das Eingeweidefett (Gekrösefett), das Netzfett (Liesen, Flohmen, Schmer, Filz), das Nierenfett u. s. w.; den Bauch- und den Rückenspeck verwendet man nur selten für diesen Zweck, da dieser als solcher in geräuchertem Zustande viel besser verwertet wird.

Ähnlich liegen die Verhältnisse in den anderen Ländern Europas, nur aus Ungarn und aus Rumänien kommen größere Mengen Schmalz in den Handel.

In den Vereinigten Staaten Nordamerikas dagegen wird das Schweineschmalz in großen Schlachthäusern (Packinghouses) fabrikmäßig hergestellt und nach allen Ländern exportiert. Ein großer Teil des in Deutschland gehandelten Schmalzes stammt denn auch aus Nordamerika. In Amerika werden alle fetten Teile des Schweines auf Schmalz verarbeitet, es wird also auch Speck, soweit er nicht als solcher exportiert werden kann, ausgeschmolzen, auch das Kopf-, das Fußfett u. s. w. werden verwertet. Nach der verwendeten Fettpartien und nach der Herstellungsweise unterscheidet man hauptsächlich:

1. Neutral Lard. Dasselbe wird aus Netz- und Gekrösefett (leafs) durch Ausschmelzen im Wasserbade bei 40°—50° C. gewonnen; es ist weiß, schmeckt milde (neutral) und ist das teuerste Schweinefett; es dient auch zur Margarinfabrikation.
2. Neutral Lard Imitation. Dasselbe wird aus Speck, bezw. Speckabschnitten, so wie das Neutral Lard gewonnen; es ähnelt dem Neutral Lard sehr, ist aber wesentlich weicher (öliger) als dieses. Auch die Imitation wird fast nur in der Margarinefabrikation verwendet.
3. Choice Lard. Dasselbe soll aus den Liesen, die nicht auf Neutral Lard verarbeitet werden, durch Ausschmelzen in Kesseln hergestellt werden, welche von außen durch Dampf geheizt werden. Meistens wird es jetzt wie das folgende Steam Lard durch Ausschmelzen mit direktem Dampf hergestellt.

Schweinefett.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer	Kritische Lösungstemperatur nach Crismer
Bei 15° C.: 0·931—0·932 (Hager), 0·934—0·938 (Dieterich), 0·934—0·9380 (Benedikt u. Wolfbauer). Bei 40° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8985 (Allen). Bei 50° C.: 0·8818 (Saussure), 0·890 (Bockairy). Bei 69° C.: 0·8811 (Saussure). Bei 90° C.: 0·894—0·897 (Dieterich). Bei 94° C.: 0·8628 (Saussure). Bei 98° C.: 0·8608 (Allen). Bei 100° C. (Wasser von 15° C. = 1): 0·861 (Königs), 0·8610—0·8614 (Gladding).	40·5° C. (Buff) 41·5°—42° C. (Wimmel) 42°—48° C. (Königs) 45°—46° C. (Bensemann) 36°—45·5° C. (Dieterich) 36°—40° C. (Benedikt u. Wolfbauer)	32° C. (Wimmel) 26° C. (Thörner) 27·1° bis 29·9° C. (Goske)	96·15 (West Knights) 95·8 (Bensemann) 95·1 (Pastrovich)	195·8 (Köttstorfer) 195·3 bis 196·6 (Valenta) 193—200 (Geißenberger) 195·5 (Pastrovich)	59·0 (v. Hübl) 57·1—60·0 (Wilson) 49·9—63·8 (Dieterich) 56·9—59·0 (Engler u. Rupp) Amerikanisches: 62·4 (Schweitzer u. Lungwitz) 59—62 (Mansfeld) Obere Grenze: 64 (Spaeth) 46—64, meist 57—62 (Benedikt u. Wolfbauer) Amerikanisches: 57—70, europäisches: 47—60 (Geißenberger) Amerikanisches: 61·5 (Pastrovich)	Bei 25° C.: 56·8—58·5 (Spaeth), bei sehr altem Fett: 61·35 Bei 40° C.: 50·4—51·2 (Mansfeld) 50—51·2 (Benedikt u. Wolfbauer) 50 (Beckurts u. Seiler) 49·7—51 (Pastrovich) Im Oleorefraktometer — 12·5 (Jean) Brechungsexponent bei 60° C.: 1·4539 (Thörner)	124° bis 124·5° C.

Fettsäuren.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Mittleres Molekulargewicht	Brechungsindex
Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8445 (Allen)	35° C. (Mayer) 44° C. (Allen) Anfang: 43° bis 44° C., Ende: 46° bis 47° C. (Bensemann) 40°—42·5° C. (Benedikt u. Wolfbauer) 37°—38° C. (Thörner)	34° C. (Mayer) 39·0° C. (Allen) 37°—40° C. (Benedikt u. Wolfbauer) 35° C. (Thörner) Amerikanisches: 39·6° C. (Pastrovich)	64.2 (Williams)	Europäisches: 93—96, amerikanisches: 103—105 (Wallenstein u. Finck) 92 (Mansfeld) Grenzwerte: Deutsches: 93·5—103·7, amerikanisches: 95·2—104·9 (Bömer) Amerikanisches: 100—106 (Geißenberger)	278 (Allen)	Bei 60° C.: 1·4395 (Thörner)

4. Prime Steam Lard (Western Steam Lard, Westernschmalz). Dasselbe wird aus den Rückständen von der Neutral-Lardfabrikation, welche noch sehr fetthaltig sind, und aus allen fetten Teilen des Schweines, die nicht anders verwertet werden können, dadurch hergestellt, daß diese Teile in geschlossenen, eisernen Kesseln durch unmittelbare Einwirkung von Dampf bei einem Druck von $2^1/_2$ bis $2^3/_4$ Atmosphären ausgeschmolzen werden. Das Prime Steam Lard hat gewöhnlich einen Stich ins Grüne, manchmal sieht es auch leicht grau oder schwach gelb aus. Es ist meistens körnig, da es wenigstens im Winter keinem besonderen Kühlverfahren unterworfen wird, wodurch die schwerer schmelzbaren Glyceride auskristallisieren. Es hat einen hervortretenden Geschmack (Röstgeschmack).

Das Prime Steam Lard wird sowohl in Amerika, als auch in Deutschland einer Umarbeitung (Raffination, Umbraten) unterworfen, um ihm ein den Konsumenten gefälliges Aussehen zu geben. In Amerika wird es für sich allein oder nach einem Zusatz von Lard stearine mit Fullererde gebleicht und mit Kühlapparaten gekühlt. Dieses sog. Pure Lard ist blendend weiß, etwas grießlich und von fast speckartiger Konsistenz. In Deutschland wird es für sich allein oder nach einem Zusatz von Lard stearine von deutschem oder einem anderen europäischen Schmalz

entweder mit Wasser durchgekocht und nach dem Abscheiden des Wassers so gekühlt, daß es im Striche matt ist und dann als raffiniertes oder als umgebratenes Schmalz bezeichnet, oder es wird mit Zwiebeln und mit Gewürzen (Majoran, Thymian, Lorbeer u. s. w.) erhitzt und nach dem Filtrieren so gekühlt, daß es sich glatt streichen läßt und blank ist; dann führt es den Namen Bratenschmalz.

Schweineschmalz besteht aus Oleïn, Palmitin und Stearin und enthält nach Allen und Thomson ca. 0·23 % unverseifbarer Substanz.

Amerikanisches Schweineschmalz enthält auch Trilinoleïn. In europäischem Schweineschmalz konnten Benedikt und Hazura keine Linolsäure finden. Fahrion[1]) hat jedoch solche nachgewiesen. Auch nach den Untersuchungen von Wallenstein und Finck,[2]) welche für mitteleuropäisches Schweinefett eine innere Jodzahl von 93—96 fanden, und nach denen von Bömer,[3]) welcher für deutsches Schweinefett eine innere Jodzahl von 93·5 bis 103·7 fand, erscheint das Vorhandensein von Linolsäure in europäischem Schweinefett nachgewiesen.

Die Zusammensetzung des Schweinefettes variiert je nach den Körperstellen, welchen das Fett entnommen wurde, nach der Fütterung der Tiere, dem Klima etc.

Nach Mansfeld[4]) zeigte Schweinefett von verschiedenen Körperstellen in Zeiß' Butterrefraktometer folgende Refraktometeranzeigen und Jodzahlen:

	Refraktometeranzeige bei 40° C.	Jodzahl
Schweinefett aus Speck	51·2	65·6
„ „ Bauchfilz . . .	50·4	60·0
„ „ Eingeweidefilz . .	49·0	53·0

Spaeth gibt für Rücken- und Nierenfett im Mittel aus den Analysen der Fette von acht Tieren folgende Zusammensetzung an:

	Spez. Gew. b. 100° C. (Wasser von 15° C. = 1)	Schmelzpunkt	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Jodzahl	Jodzahl der Fettsäuren
Rückenfett	0·8607	33·8° C.	40° C.	60·58	61·90
Nierenfett	0·8590	43·2° C.	43·2° C.	52·60	54·20

[1]) Chem.-Ztg. 1893. 610.
[2]) Chem.-Ztg. 1894. 1189.
[3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1898. 538.
[4]) Forschungsberichte üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hygiene, forens. Chem. u. Pharmakogn. I. Heft. 3.

Schmalz aus verschiedenen Teilen eines und desselben amerikanischen Schweines zeigte folgende Jodzahlen:[1])

aus	Eingeweidefett	57·34,
„	Liesenfett . .	52·55,
„	den Füßen .	77·28,
„	dem Kopf . .	85·03.

Henriques und Hansen[2]) haben durch eine Reihe von Untersuchungen gefunden, daß sich beim Schwein, ebenso wie bei anderen Tieren (Hund, Kuh, Gans, Delphin), die chemische Zusammensetzung des Körperfettes allmählich verändert, wenn man von der Haut aus der Mitte des Körpers näher rückt; zunächst unter der Haut findet sich das am leichtesten, innerlich das am schwersten schmelzbare Fett, und zwischen diesen beiden Extremen gibt es eine ganze Menge allmählicher Übergänge.

Der Gehalt des Schweinefettes an freien Fettsäuren ist sehr verschieden; er hängt von der Behandlung des Rohfettes, von der Art des Ausschmelzens und von den Einflüssen ab, welchen das ausgeschmolzene Fett ausgesetzt ist.

Wird das Rohfett vor dem Ausschmelzen bei niedriger Temperatur aufbewahrt und bald eingeschmolzen, so erhält man unter sonst gleichen Umständen ein Fett mit wesentlich niedrigerer Säurezahl, als von einem Rohfett, das längere Zeit bei höherer Temperatur aufbewahrt worden ist. Dieterich[3]) fand bei Versuchen mit Rohfett folgende Säurezahlen:

	Schweinefett aus rohem Schmer	Schweinefett aus rohem Speck
Sofort ausgeschmolzen und untersucht . . .	0·50	0·50
Zu Brei gemahlen, 4 Wochen bei 30°—35° C. aufbewahrt, dann geschmolzen und untersucht	10·92	57·78
Zu Brei gemahlen, 8 Wochen bei 30°—35° C. aufbewahrt, dann geschmolzen und untersucht	16·94	79·69

Schweinefett, das aus Rohfett ausgeschmolzen worden ist, welches längere Zeit der Einwirkung höherer Temperatur ausgesetzt war, riecht faulig.

Wird das Rohfett bei niedriger Temperatur ausgeschmolzen,

[1]) Windisch, Arbeiten aus d. kais. Gesundheitsamte XII. 621.
[2]) Skand. Arch. f. Physiologie 1900. 160.
[3]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 168.

so hat das ausgeschmolzene Fett eine niedrigere Säurezahl als solches, welches bei hoher Temperatur ausgeschmolzen worden ist. Den höchsten Säuregehalt weisen Schweinefette auf, die mit Dampf unter Druck ausgeschmolzen worden sind:

Neutral Lard . .	enthält ca.	0·2—0·4 %	freie	Fettsäuren,
Metzgerschmalz .	„ „	0·4—1 „	„	„
Prime Steam Lard	„ „	0·5—1·5 „	„	„

auf Ölsäure berechnet.

Prime Steam Lard enthält manchmal auch mehr freie Fettsäuren, ohne daß nach dem Geruche auf Verwendung verdorbenen Rohfettes oder auf nachträgliche Zersetzung geschlossen werden könnte. Der Grund dafür ist in der Anwendung zu hohen Druckes beim Ausschmelzen zu suchen.

Auch bei Schweinefett gilt bezüglich des Fettsäuregehaltes die Regel, daß es auf Grund eines hohen Gehaltes an freien Fettsäuren allein nicht als vordorben und ungenießbar erklärt werden kann; nur Geruch und Geschmack haben darüber zu entscheiden.

Reines ausgeschmolzenes Schweinefett ist sehr haltbar; enthält es aber auch nur geringe Mengen Kondenswasser, was bei Prime Steam Lard manchmal vorkommt, so verdirbt es rasch. Es wird zumeist „stänkerig", ohne daß der Gehalt an freier Fettsäure merklich stiege, dann tritt eine Zersetzung und ein Steigen des Fettsäuregehaltes ein.

Wird Schweinefett der Einwirkung von Licht und Luft ausgesetzt, so wird es ranzig.

Den Prozeß des Ranzigwerdens hat Spaeth[1]) beim Schweinefette eingehend studiert. Er bezeichnet den Prozeß als einen unter dem Einflusse des Lichtes vorgehenden Oxydationsprozeß, bei welchem vor allem anderen die ungesättigten Fettsäuren unter Bildung von Säuren von niederem Kohlenstoffgehalte angegriffen werden. Außerdem bilden sich auch aldehydartigeKörper und Oxyfettsäuren, und der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren wird ein größerer. An der Bildung freier Säure nehmen sämtliche Fettsäuren Anteil. Die Jodzahl nimmt mit der fortschreitenden Zersetzung der ungesättigten Fettsäuren ab, die Refraktometeranzeige nimmt zu und der Schmelzpunkt erhöht sich.

Die folgende Tabelle zeigt die Abnahme der Jodzahl und die Zunahme des Gehaltes an freier Säure bei einer Anzahl von Proben im Zeitraum von 3 Jahren.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896. 471.

Probe	Jodzahl 1893	Oleïngehalt aus der Jodzahl berechnet in Prozenten	Jodzahl 1894	Oleïngehalt aus der Jodzahl berechnet in Prozenten	Jodzahl 1896	Oleïngehalt aus der Jodzahl berechnet in Prozenten	Freie Säure 1893	1894	1896
							ccm Norm. KOH für 100 g Fett		
1	63·25	73·3	53·80	62·3	39·26	45·5	0·6	6·4	32·0
2	61·15	70·8	55·45	64·2	39·37	45·6	0·45	2·75	23·0
3	62·90	73·2	51·85	60·0	39·56	42·30	0·75	7·80	31·6
4	62·95	73·2	48·80	56·5	29·41	34·1	0·80	11·60	51·0
5	57·25	66·4	49·40	57·3	26·51	30·75	1·25	6·70	36·0
6	55·80	64·7	47·80	55·44	31·19	36·18	0·35	6·00	30·0
7	60·10	69·7	51·04	59·20	41·08	47·65	0·45	8·40	23·0
8	55·80	64·7	37·50	43·50	22·97	26·64	0·55	21·20	41·3
9	52·30	60·5	52·20	60·50	40·91	47·45	1·45	1·80	10·0
10	57·08	66·21	46·70	54·17	33·69	39·08	0·55	9·60	30·0
11	51·75	60·0	36·71	42·85	21·56	25·00	1·60	15·40	46·0
12	63·61	73·77	49·0	58·3	38·04	44·12	0·65	9·60	33·0
13	52·35	60·7	46·85	54·34	36·48	42·31	0·60	4·20	18·0
14	60·95	70·11	52·72	61·15	36·03	42·51	0·50	7·60	32·0

Die Jodzahlen des flüssigen Anteiles der Fettsäuren erniedrigen sich beim Ranzigwerden des Schweinefettes gleichfalls; Spaeth fand bei 5 drei Jahre alten Proben von Schweinefett die Jodzahlen der flüssigen Fettsäuren (innere Jodzahl) zwischen 64·3 und 74·6 schwankend, während dieselbe bei frischem, mitteleuropäischem Schweinefette innerhalb der Grenzen 93 und 96 liegt.

Die Erhöhung der Refraktometeranzeige bei 7 zwei Jahre alten, ranzigen Schweinefetten fand Spaeth wie folgt:

Bezeichnung der Fette	Refraktometeranzeige bei 25° C. im J. 1894	im J. 1896
1	59·35	62·60
2	60·21	62·30
3	60·49	62·45
4	57·71	58·75
5	60·35	62·70
6	61·35	63·10
7	58·14	63·10

Die Acetylzahl einer alten, ranzigen Probe eines Schweinefettes wurde von Spaeth zu 47·9, und die Reichert-Meißlschen Zahlen in 8 Proben von sehr alten Fetten zwischen 1·32 und 10·1 schwankend gefunden.

Der Schmelzpunkt erhöhte sich bei alten, oxydierten Schweinefetten nach Spaeth ebenfalls, wie dies die folgende Tabelle zeigt:

Bezeichnung des Fettes	Schmelzpunkt im offenen Röhrchen bestimmt 1893 °C.	1896 °C.
1	34	38·5
2	39	39·5
3	36	39·5
4	33·5	38·5
5	40·5	40·5
6	31·5	33

Geitel[1]) bekämpft die von Spaeth aus seinen Beobachtungen gezogene Schlußfolgerung, daß beim Ranzigwerden die Spaltung der Glyceride durch den Sauerstoff der Luft bewirkt wird; nach Geitel besteht das Ranzigwerden hauptsächlich in einer Spaltung, die durch Oxydationserscheinungen begleitet wird (siehe Ranzidität).

Zur Verfälschung des Schweineschmalzes dienen: Wasser, Preßtalg, Rindertalg, Hammeltalg, gebleichtes (weißes) Cottonöl, seltener Erdnußöl und Sesamöl. Aus Amerika sind früher unter der Bezeichnung „Refined Lard" oder „Compound Lard" Gemische eingeführt worden, welche gar kein Schweinefett enthalten haben; sie waren ihrer Zusammensetzung nach das, was jetzt, den polizeilichen Vorschriften entsprechend, als Kunstspeisefett bezeichnet wird (siehe dort).

Wasserhaltiges Schmalz knistert beim Einschmelzen über einer Flamme.

Der Nachweis des Zusatzes fremder Fette ist häufig sehr schwer zu führen, da die Verfälschungen oft mit großer Vorsicht gemacht werden.

Kunstschmalzproben, welche kein Schweinefett, sondern nur Preßtalg (Rinderstearin) und Cottonöl oder Erdnußöl enthalten, erstarren nach Langfurth[2]) grobkristallinisch, während Schweinefett fein kristallinisch mit matter, faltiger Oberfläche erstarrt.

Nach Soltsien[3]) gibt besonders die dem Schweinefett eigentümliche Kontraktion beim Erstarren der geschmolzenen Probe einen Anhaltspunkt betreffs der Reinheit des Fettes.

Man schmilzt das Fett bei gelinder Wärme in einer kleinen Porzellanschale und läßt schnell erkalten. Reines Schweinefett zeigt in der Mitte eine starke Vertiefung mit ziemlich scharf markierten Rändern. Bei Speckschmalz zeigt sich hierbei radiale

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1897. 454.

[2]) Chem.-Ztg. 1888. 1660.

[3]) Pharm. Ztg. 1894. 39. 350; durch Chem.-Ztg. Rep. 1894. 18. 130.

Struktur, bei Schmerschmalz sind die Radien durch wulstige, konzentrische Ringe unterbrochen.

Dieses Kennzeichen ist aber hauptsächlich nur für europäisches Schmalz zu verwenden, da nur die festeren, amerikanischen Schweineschmalze unter Falten- und Wulstbildung erstarren, während die weicheren mit ebener Oberfläche erstarren.

Das spezifische Gewicht von cottonölhaltigem Schweinefett ist höher als das des reinen Fettes, es liegt nämlich über 0·861 bei 100° C. Derselbe Unterschied zeigt sich, wenn man den flüssigen Anteil des Öles isoliert, indem man 1 Kilo Schmalz in Leinwand auspreßt und die Flüssigkeit filtriert. Kunstschmalz gibt 30—40% Öl von 0·916—0·918 spez. Gew. bei 18° C., während reines Schmalzöl 0·912—0·914 spez. Gew. hat.

Pattinson[1]) findet folgende spezifische Gewichte bei 99° C., bezogen auf Wasser von 15·5° C.: Schweineschmalz 0·860—0·861, Cottonöl 0·868—0·8725, Rinderstearin 0·857. Ebenso erhöhen die gleichfalls in Amerika gebräuchlichen Verfälschungen mit Baumwollstearin und Kokosöl das spezifische Gewicht. Allen findet bei 99° C. folgende auf Wasser bei 15·5° C. bezogene, spezifische Gewichte: Schweinefett 0·860—0·861, Kokosöl 0·868—0·874, Arachisöl 0·8673. Ferner bei 100° F. = 37·8° C., bezogen auf Wasser von derselben Temperatur: Schweinefett 0·905—0·907, Kokosöl 0·910—0·916, Cottonstearin 0·911—0·912.

Für den Schmelzpunkt des Schweinefettes sind als äußerste Grenzen 33·8°—48° C. anzugeben; in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle schwankt er jedoch zwischen 36° und 40° C. (Benedikt und Wolfbauer).

Die von Goske[2]) ermittelten Erstarrungspunkte einer Anzahl von Fetten nach Dalican sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Erstarrungspunkt °C.
Metzgerschmalz	27·10—28·62
„	26·64—29·34
„	29·10—29·95
Dampfschmalz	24·10—26·00
„	25·05—25·50
„	26·04—27·06
„	24·90
„	23·67—26·18

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 8. 30.

[2]) Chem.-Ztg. 1892. 1560.

	Erstarrungspunkt °C.
Verfälschtes Schweineschmalz .	30·50
„ „ .	29·90—30·15
„ „ .	31·95—33·0
„ „ .	35·90—36·58
„ „ .	35·50—35·75
„ „ .	29·73—29·80

Es ist selbstverständlich, daß eine Erhöhung des Erstarrungspunktes, welche durch einen Talgzusatz bedingt ist, beispielsweise durch einen Zusatz von Schmalzöl paralysiert werden kann.

Der Erstarrungspunkt der Fettsäure mag in manchen Fällen, wie etwa bei Zusatz von Maisöl die Probe als verdächtig erscheinen lassen, doch werden in diesem Falle die folgenden Bestimmungen sicheren Aufschluß geben.

Mit Hilfe des spezifischen Gewichtes, des Schmelz- und Erstarrungspunktes des Fettes und des Erstarrungspunktes der Fettsäuren lassen sich nur ganz grobe Verfälschungen erkennen.

Die refraktometrische Prüfung des Schweinefettes wird oftmals direkt Verfälschungen erkennen lassen, bei geringen Zusätzen von Rinder- und Hammeltalg jedoch im Stiche lassen.

Amagat und Jean[1]) fanden für verschiedene Fette im Oleorefraktometer folgende Ablenkungen:

	Ablenkung in Refraktometergraden
Schweinefett	—12·5
Schweinefettstearin . . .	—10 bis —11
Rindertalg	—16
Kälbertalg	—19
Cottonöl	+20
Cottonstearin	+25
Kokosfett	—54

Nach Dupont[2]) ergaben französische Proben von Schweinefett im Oleorefraktometer größere Ablenkungen als amerikanische. Ebenso zeigten Proben von verschiedenen Körperstellen verschiedene Ablenkungen.

Bei der Prüfung einer Anzahl von Fetten in Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C. erhielt Mansfeld[3]) die folgenden Refraktometeranzeigen:

---

[1]) Mon. Scient. 1890. 346.

[2]) Bull. Soc. Chim. 3. 13. 775.

[3]) Forschungsberichte über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg., forens. Ch. u. Pharmakogn. I. Jahrg. Heft 3.

	Refraktometer-anzeige bei 40° C.	Jodzahl
Schweinefett aus:		
a) Speck	51·2	65·6
b) Speckfilz	50·7	62·3
c) Bauchfilz	50·4	60·0
d) Eingeweidefilz	49·0	53·0
Filz	50·2	61·4
Filz	50·4	60·5
Filz	48·6	—
Amerikanisches Schweinefett	51·4	62
Amerikanisches Schweinefett	51·9	66·0
Rindertalg	49	40
Cottonöl	61·0	106
Pferdefett	53·7	81
Kokosfett	35·5	8·9

Spaeth[1]) fand bei Schweinefett, Rindertalg und Cottonöl folgende Refraktometeranzeigen bei 25° C.:

	Refraktometeranzeige
Schweinefett	56·8—58·5
Rindertalg	54·1—55·8
Baumwollsamenöl	67·5—68·8

Bei der refraktometrischen Untersuchung von Schweinefett kommt ebenso wie bei Butter weniger der absolute Wert der im Fernrohr abgelesenen Skalenteile in Betracht, als vielmehr die Differenz (nach Größe und Vorzeichen), welche man erhält, wenn man die der Versuchstemperatur zugehörige „höchst zulässige Zahl" von der im Fernrohr abgelesenen Zahl subtrahiert.[2])

Man bedient sich daher zweckmäßig auch bei der Prüfung von Schweinefett des dem Refraktometer beigegebenen Thermometers mit besonderer Einteilung (s. Butter), dessen Skala S die den Temperaturen entsprechenden, höchsten Refraktometerzahlen für Schweinefett angibt, und bestimmt die Differenz zwischen den Angaben des Fernrohres und des Thermometers. Ist sie positiv, so ist das Fett verdächtig, ist sie negativ, so ist das Fett nicht verdächtig.

Hefelmann[3]) hat, nachdem Spaeth den Beweis erbracht hatte, daß stark ranzige Schweinefette eine erhöhte Refraktion

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1894. 1. 344.

[2]) Mitt. aus d. opt. Werkstätte von C. Zeiß in Jena, Pharm. Centralhalle 1895. No. 31.

[3]) Pharm. Centralh. 1894. No. 35.

Bezeichnung	Butterrefraktometrische Prüfung: Temperatur in Celsiusgraden	Höchste, zulässige Refraktion bei der Versuchstemperatur	Gefundene Refraktion
A. Notorisch reine Schweinefette.			
Bauchfett	39·0	51·6	49·4
Schmer	30·0	56·7	54·8
Gekröse	30·0	56·7	53·9
Rückenspeck	30·0	56·7	55·0
Bauchspeck	31·0	54·7	51·1
B. Handels-Schweinefette.			
Amerikan. S. Radbruch	30·5	56·4	54·9
" " "	31·0	56·1	55·1
Schweineschmalz	38·0	52·1	51·0
"	37·0	52·7	52·0
Ohne Bezeichnung	39·5	51·3	50·0
" "	39·0	51·6	50·2
" "	39·0	51·6	50·6
" "	36·0	53·3	52·4
" "	39·5	51·3	50 0
" "	40·0	51·0	49·6
" "	40·0	51·0	50·0
" "	39·5	51·3	51·2
" "	40·0	51·0	49·8
Hamburger S. Imperial	38·0	52·1	54·7
Amerikan. S. Markish Special	36·5	53·0	52·5
Fairbank-Schmalz	31·0	56·1	60·3
Boston-Schmalz	31·0	56·1	55·5
Eßfett Ba.	35·0	53·8	56·2
" Be.	36·0	53·3	54·9
" Harrison	38·0	52·1	54·0
" P.	38·0	52·1	53·8
Kunstfett	30·0	56·7	58·0
Prima Fett	30·5	56·4	60·1
Ottenser Fett (Pflanzenfett)	37·0	52·7	55·1
A, ohne Bezeichnung	40·0	51·0	56·1
B, " "	40·0	51·0	50·3
C, " "	40·0	51·0	50·4
D, " "	40·0	51·0	50·7
Ohne Bezeichnung	40·0	51·0	49·9
" "	38·0	52·1	52·2
Amerikan. Speisefett	36·5	53·1	54·5
Amerikan. S. ohne Bezeichnung	34·0	54·4	53·8
" " " "	34·3	54·2	53·9
" " " "	34·5	54·2	53·2
" " " "	34·5	54·2	53·2
Hamburger Stadtschmalz	40·0	51·0	51·0

Chemische Prüfung			Gutachten auf Grund	
Jodzahl	Becchis Probe	Welmans Probe	refraktometrischer Prüfung	chemischer Prüfung
54·7	negativ	negativ	—	—
52·8	"	"	—	—
48·95	"	"	—	—
56·9	"	"	—	—
58·2	"	"	—	—
—	"	"	rein	rein
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
75·3	starke Reduktion	starke Reduktion	verdächtig	verfälscht
64·6	negativ	negativ	rein	rein
84·5	starke Reduktion	starke Reduktion	verdächtig	verfälscht
65·2	negativ	negativ	rein	rein
77·7	starke Reduktion	starke Reduktion	verdächtig	verfälscht
72·2	" "	" "	"	"
72·96	" "	" "	"	"
73·1	" "	" "	"	"
81·6	" "	" "	"	"
86·3	" "	" "	"	"
78·9	" "	" "	"	"
87·5	" "	" "	"	"
62·0	negativ	negativ	rein	rein
61·2	"	"	"	"
63·5	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	starke Reduktion	starke Reduktion	verdächtig	verfälscht
63·4	negativ	negativ	rein	rein
64·1	"	"	"	"
—	"	"	"	"
—	"	"	"	"
67·2	Reduktion	Reduktion	zweifelhaft	verfälscht

geben, vorgeschlagen, in solchen Fällen die Schweinefette durch Schmelzen mit trockener Soda am Wasserbade zu entsäuern, zu filtrieren und dann erst zur refraktometrischen Untersuchung zu benützen. Doch konnte Hefelmann selbst bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln bei sehr ranzigen Schweinefetten keine normalen Refraktometeranzeigen erhalten.

Hefelmann hat eine große Anzahl von Schweinefetten refraktometrisch geprüft. Die vorstehende Tabelle enthält die Ergebnisse der Untersuchungen eines Teiles der Proben und normiert den großen Wert des Refraktometers bei der Analyse von Schweinefetten.

Einen ausschlaggebenden Wert hat jedoch die Refraktometerprobe für sich allein nicht; sie kann nur zur Vorprüfung herangezogen werden.

Die Jodzahl des Schweinefettes schwankt zwischen äußerst weiten Grenzen; da, wie bereits eingangs dieses Kapitels erwähnt worden ist, der Gehalt des Schweinefettes an Oleïn und Linoleïn von der Fütterung und davon abhängt, ob das Schmalz durch Ausschmelzen bestimmter Fettpartien oder des ganzen Körperfettes gewonnen worden ist.

Dieterich[1]) hat für selbst ausgelassenes, deutsches Schweinefett Jodzahlen von 48·0—55·0 (Waller) gefunden und Geißenberger gibt für deutsches Schweinefett, welches durch Ausschmelzen von in Berlin gekauften Mickern und Liesen im Großbetriebe gewonnen wurde, Jodzahlen von 47·0—53·0 (v. Hübl) an.

Die amerikanischen Schmalzsorten haben wesentlich höhere Jodzahlen:

Neutral Lard	zeigt Jodzahlen von	57—62
Neutral Lard Imitation . .	„ „ „	65—70
Prime Steam Lard . . .	„ „ „	63—66

letzteres ausnahmsweise auch bis 68.

Bei Prime Steam Lard muß der Probenahme ganz besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, da sich oft Schmalzöl und Schmalzstearin ziemlich weitgehend geschieden haben.

Da nun die im Handel befindlichen Schmalzsorten teils einheimisches Schmalz allein, teils eingebratenes Prime Steam Lard allein und teils Mischungen des letzteren mit Lard stearine und mit inländischem Schmalz vorstellen, so kommen für die Grenzen, innerhalb deren die Jodzahl liegen kann, so weit auseinander-

---

[1]) Helfenberger Annalen 1897. 12. 145 u. 331; durch Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. 565.

liegende Werte (47 und 70) in Betracht, daß es unmöglich ist, auf Grund der Jodzahl allein über die Reinheit eines Schmalzes ein Urteil abzugeben; um so mehr als sich durch Mischen von Rindertalg, Hammeltalg, Preßtalg einerseits und Schmalzöl oder einem Pflanzenöl andererseits leicht Mischungen herstellen lassen, deren Jodzahl innerhalb der Grenzen für reines Schweinefett liegt.

In den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich (1897, I. p. 104) ist als oberste Grenze für die Jodzahl des Schweinefettes die Jodzahl 64 festgesetzt. Diese oberste Grenze genügt, wenn es sich um die Untersuchung der im Handel befindlichen, raffinierten (umgebratenen) Schmalzsorten handelt, da diese Gemische von Prime Steam Lard mit härteren Sorten Schmalz, oder mit Lard stearine, oder Gemische verschiedener Partien Prime Steam Lard vorstellen; aber auch bei diesen Schmalzsorten darf auf eine Jodzahl über 64 allein hin eine Verfälschung noch nicht als nachgewiesen betrachtet werden. Für Rohschmalz ist die oberste Grenze von 64 nicht ausreichend, da einzelne Sorten, z. B. Neutral Lard Imitation, fast stets höhere Jodzahlen als 64 haben.

Im allgemeinen kann gesagt werden, daß die Jodzahl dem Fabrikschemiker, der den Ursprung des Schmalzes kennt, wertvolle Anhaltspunkte für die Untersuchung des Schmalzes liefern kann, daß sie aber für den öffentlichen Chemiker, der meistens Proben ganz unbekannten Ursprungs zu untersuchen hat, sehr wenig Wert hat.

Einen etwas sichereren Aufschluß über die Reinheit eines Schmalzes gibt die Jodzahl des flüssigen Anteils der Fettsäuren (innere Jodzahl).

Nach Muter und Koningh ist diese bei reinem Schweinefett 94, bei Talg 90, bei Cottonöl 136. Damit in Übereinstimmung gibt Asboth[1]) die Grenze für reines Schweinefett mit 94 an.

Nach Asboth läßt sich aus der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren der Cottonölgehalt annähernd berechnen, wenn man annimmt, daß Cottonöl 70 % flüssige Säuren und Schweinefett 54·3 % enthält. Hat man nach Muter und Koningh die innere Jodzahl gleich i gefunden, so ist der Gehalt der flüssigen Fettsäuren an Cottonölfettsäure:

$$x : 100 = i - 94 : 136 - 94$$

und

[1]) Chem.-Ztg. 1890. 14. 93.

$$x = \frac{100\,i - 9400}{42}.$$

Da das Fett weiters a Prozente und reines Cottonöl 70% flüssige Fettsäuren enthält, so ist der Cottonölgehalt C des Fettes:

$$C = \frac{a}{70}x = \frac{10\,a\,(i - 94)}{294}.$$

Nach dieser Formel läßt sich der Cottonölgehalt auch berechnen, wenn außer Schweinefett auch andere Fette animalischer Abkunft, wie Preßtalg, Talg etc., vorhanden sind. Wegen der Unsicherheit der dieser Berechnung zu Grunde liegenden Annahme werden die Resultate oftmals geringen Wert besitzen.

Wallenstein und Finck[1]) haben die Methode von Muter und Koningh zur Abscheidung der flüssigen Fettsäuren etwas modifiziert, um eine Oxydation der flüssigen Fettsäuren zu vermeiden. Sie verfahren in folgender Weise:

Circa 3 g Fett werden mit 30 ccm etwa halbnormaler, alkoholischer Kalilauge in einem 250 ccm fassenden Kölbchen durch $^1/_4$stündiges Kochen verseift, Phenolphtaleïn zugefügt, mit Essigsäure (1 : 10) genau neutralisiert und die Seifenlösung in dünnem Strahle unter Umrühren in kochende Bleiacetatlösung (30 ccm 10%ige Lösung in 200 Teilen Wasser) eingegossen.

Das Becherglas samt Inhalt wird alsdann unter fortwährendem Rühren durch Einstellen in kaltes Wasser rasch abgekühlt. Man läßt hierauf einige Stunden stehen, bis die Flüssigkeit beinahe klar geworden ist, gießt sie ab und wäscht den Niederschlag durch Dekantation ohne Benützung eines Filters mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Bleireaktion aus. Die Bleiseife wird mit Filtrierpapier gut abgetrocknet, mit 110 ccm Äther in eine Drechselsche Gaswaschflasche, deren Grundrohr um zwei Dritteile verkürzt wurde, gebracht, und nachdem die Waschflasche mit Wasserstoffgas gefüllt worden war, luftdicht verschlossen 12 Stunden stehen gelassen. Die Lösung ist bei diesem Arbeiten bei weißem Fett nahezu farblos, während sie beim Arbeiten an der Luft immer dunkelgelb gefärbt wird. Sie wird durch ein Faltenfilter abgegossen und das Filtrat mit 40 ccm Salzsäure (1 : 4) im Scheidetrichter durchgeschüttelt. Nach dem Waschen der Ätherschichte kommt dieselbe ins Becherglas, in welchem sich noch einige Tropfen Wasser abscheiden, und wird durch ein trockenes Faltenfilter in ein Kölbchen gegossen. Das Kölbchen wird in ein siedendes Wasserbad gesetzt, der Äther im

---

[1]) Chem.-Ztg. 1894. 1190.

Kohlensäurestrome abdestilliert und die Fettsäuren eine Stunde lang im CO_2-Strom getrocknet. Von den flüssigen Fettsäuren wird in gewöhnlicher Weise die Jodzahl bestimmt.

Wallenstein und Finck fanden nach diesem Verfahren für eine Anzahl von Fetten die folgenden, inneren Jodzahlen:

	Innere Jodzahl (Jodzahl der flüssigen Fettsäuren)	Äußere Jodzahl (Jodzahl des Fettes)
Berliner Rindertalg	92·2	38·3
Australischer Rindertalg	92·4	45·2
Ungarischer Hammeltalg	92·7	38·6
Amerikanisches Schweineschmalz (Western Steam Lard)	104·5	65·4
Berliner Schweinefett	96·6	52·7
Ungarisches Schweinefett	96·2	60·4
Wiener Schweinefett	95·2	60·9
Rumänisches Schweinefett	96·0	59·5
Amerikanisches, weißes Cottonöl	147·5	108·8
Nordamerikanisches, gelbes Cottonöl	147·3	107·8
Englisches, weißes Cottonöl	146·8	106·5
Ägyptisches, gelbes Cottonöl	148·2	108·0
Deutsches, weißes Cottonöl	147·1	107·7
Peruanisches, gelbes Cottonöl	147·8	106·8
Rüböl	120·7	101·1
Arachisöl	128·5	98·9
Nigeröl	147·5	133·5
Maisöl	140·7	122·0
Kokosfett	54.0	8·4

Wallenstein und Finck haben demnach höhere Werte gefunden als Muter und Koningh. Nach Wallenstein und Finck liegt die innere Jodzahl für mitteleuropäisches Schweinefett zwischen 93 und 96, und die für amerikanisches Schweinefett zwischen 103 und 105. Nach ihnen ist ein Zusatz von Pflanzenölen in Schweinefett ausgeschlossen, wenn die innere Jodzahl niedriger als 96 ist. Es ist hingegen ein solcher erwiesen, wenn dieselbe höher als 105 ist.

Innerhalb der Grenzen 96 und 105 wird sich jedoch nur dann ein sicherer Schluß ziehen lassen, wenn man die Provenienz des Schweinefettes in dem Gemische kennt.

Bömer[1]) hat das Verfahren von Wallenstein und Finck nachgeprüft und hat gefunden, daß das Trocknen der Fettsäuren im Kohlensäurestrome besonders wichtig ist. Er hat für deutsches

---

[1]) Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genußm. 1898. 538.

Schweinefett eine innere Jodzahl von 93·5—103·7, für amerikanisches Schweinefett eine solche von 95·2—104·9 gefunden. Geißenberger gibt für Prime Steam Lard eine innere Jodzahl von 100—106 an.

Die innere Jodzahl des Schweinefettes schwankt zwar in engeren Grenzen als seine äußere Jodzahl, aber die Schwankungen sind noch genügend groß, um eventuell Verfälschungen mit bis zu 20⁰/₀ Cottonöl nicht erkennen zu lassen.

Es müssen daher bei Schweinefett stets auch qualitative Prüfungen vorgenommen werden.

Von den Pflanzenfetten ist das gebräuchlichste Verfälschungsmittel weißes Cottonöl. Dieses kann durch die Salpetersäureprobe oder durch die Proben von Welmans, Becchi und Halphen, ferner durch die Phytosterin- und die Phytosterinacetatprobe nachgewiesen werden.

Über die Ausführung der Salpetersäureprobe siehe Cottonöl. Die Salpetersäureprobe eignet sich nur zum Nachweis größerer Mengen Cottonöl.

Über die Ausführung der Welmansschen Probe siehe S. 535.

Bei vielen Schweinefetten tritt eine schwache, „milchblaue" Färbung ein, welche durch brenzliche Stoffe verursacht wird.[1]) Das einzige, tierische Fett, welches bei der Welmansschen Probe eine ausgesprochene Farbenreaktion gibt, ist nach Tennille der Lebertran.[2]) Utz[3]) erhielt die Reaktion aber auch bei manchen notorisch reinen, anderen, tierischen Fetten, weshalb er sie nicht empfiehlt. Bei sehr geringen Zusätzen von Cottonöl tritt die Reaktion nicht ein.[4]) Im allgemeinen werden erst Zusätze von über 15⁰/₀ mit Sicherheit zu erkennen sein.

Über die Ausführung der Becchischen Reaktion siehe Cottonöl.

Hehner[5]) läßt bei der Prüfung von Schweinefett das Colzaöl (Rapsöl) weg und mischt 10 ccm Fett mit 5 ccm Silbernitratlösung. Bei der Prüfung des Schmalzes mit dem Becchischen Reagens ist vor allem darauf zu achten, daß das Schmalz nicht etwa Nichtfette enthält, z. B. Alkalien, welche mit der Silberlösung schwarze Färbungen geben. Das Schmalz muß daher vor der Prüfung filtriert, eventuell gewaschen werden. Bei der Ausführung der Probe ist nicht bloß die Farbe der Mischung nach $^1/_4$-ständigem Erhitzen, sondern der ganze Verlauf der Reaktion zu beobachten. Bei Gegenwart von Cottonöl tritt schon nach

---

[1]) Möllinger. Chem.-Ztg. 1892. 16. 725.
[2]) Tennille, Journ. Amer. Chem. Soc. 1895. 17. 33.
[3]) Utz, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1902. 231.
[4]) C. Fresenius, Chem.-Ztg. 1896. XX. 130.
[5]) The Analyst 1888. 13. 165.

zwei bis drei Minuten eine, leichte rotbraune Färbung auf, welche zunächst dunkler wird und dann in eine hellgraue bis schwarze, manchmal ins Grünliche spielende Färbung übergeht. Diese graue Farbe ist bei geringem Gehalte an Cottonöl so hell, daß das Schmalz nach dem Erhitzen wieder farblos aussieht. Mit dem Becchischen Reagens kann man bei richtigem Arbeiten unter Umständen noch 5% Cottonöl nachweisen. Der Wert des Ergebnisses der Becchischen Reaktion wird aber dadurch beeinträchtigt, daß die Reaktion einerseits in manchen Fällen eintritt, in denen kein Cottonöl vorhanden ist, und andererseits trotz des Vorhandenseins von Cottonöl ausbleibt.

Nach Wallenstein und Finck[1]) geben Fette, welche mit Zwiebeln, Gewürz etc. gebraten werden, bei dieser und auch bei der Welmansschen Probe und der Salpetersäureprobe Färbungen, welche leicht Veranlassung zu Trugschlüssen geben können.

Nach Goske[2]) können Proben von Schweineschmalz, welche behufs Raffinierung mit Luft durchgearbeitet wurden, oder solche, welche mit Soda oder Boraxlösung behandelt wurden, eine ganz schwache Bräunung geben, welche jedoch mit der Cottonölreaktion nicht verwechselt werden kann. Auch diese schwache Reaktion soll nicht eintreten, wenn das Fett vor der Prüfung mit warmem Wasser gewaschen wird.

Nach Bevan[3]) soll auch Schweinefett, welches längere Zeit der Luft ausgesetzt war, eine starke Silbernitratreaktion geben.

Ranziges Schmalz reduziert Silbernitratlösung, auch wenn es rein ist, da die ranzigen Fette nach den neueren Untersuchungen aldehydartige Substanzen enthalten. Ranziges Schmalz darf daher nicht direkt mit dem Becchischen Reagens geprüft werden.

Dieterich[4]) hat gefunden, daß Baumwollsamenöl, welches einige Minuten lang so stark erhitzt worden ist, daß es raucht, durch die Silbernitratprobe nicht mehr angezeigt wird. Diese Beobachtung ist von Mecke und Wimmer[5]) bestätigt und auch vom kaiserlichen Gesundheitsamte in Berlin[6]) u. a. für richtig befunden worden. Es ist aber sehr fraglich, ob ein hoch erhitztes Öl noch dem Schmalz zugesetzt werden kann, ohne dessen Geschmack zu schädigen.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1894. 1189.
[2]) ibid. 1896. 20. 21.
[3]) The Analyst 1894. 88.
[4]) Helfenberger Annalen 1890. 79.
[5]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1894. 518.
[6]) Windisch, Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte, XII. 618.

Nach Raikow und Tscherweniwanow[1]) gibt Cottonöl auch nach der Behandlung mit überhitztem Wasserdampf die Becchische Reaktion nicht mehr.

Nach Tortelli und Ruggeri[2]) können aber auch Zusätze von erhitztem Baumwollsamenöl erkannt werden, wenn die flüssigen Fettsäuren des Schmalzes mit Silbernitrat geprüft werden. Sie stellen sich zu diesem Behufe größere Mengen der flüssigen Fettsäuren her und prüfen sie in der auf Seite 637 beschriebenen Weise.

Über die Ausführung der Halphenschen Reaktion siehe Cottonöl.

Die Halphensche Probe ist sehr empfindlich, bei einem Zusatz von nur $^1/_2$ $^0/_0$ Baumwollsamenöl tritt schon eine deutliche Rosafärbung auf.

Nach Langfurth[3]) kann die Menge des Öles durch kolorimetrischen Vergleich sehr genau festgestellt werden, wenn man reines Schweineschmalz mit Cottonöl in steigender Menge, und zwar von 0·25—30 $^0/_0$, vermischt und diese Mischungen mit der zu untersuchenden Probe gleichzeitig und unter denselben Bedingungen ansetzt.

Auch die Halphensche Reaktion tritt bei überhitztem Baumwollsamenöl nicht mehr ein.[4])

Die Halphensche Reaktion wird heute von den meisten Chemikern allen anderen Farbenreaktionen vorgezogen; jedoch auch sie allein kann niemals dazu dienen, eine Schmalzprobe zu beanstanden, weil sie, ebenso wie die Becchische Reaktion und die Salpetersäureprobe, auch bei einem Schmalze positiv ausfällt, welches von Schweinen herrührt, die mit Baumwollsamenkuchen gefüttert worden sind. Langfurth[5]) und Soltsien[6]) haben aus Amerika Teile des Netzes und des Speckes von Schweinen, welche mit Baumwollsamenkuchen gefüttert und in Gegenwart eines deutschen Konsularbeamten geschlachtet worden waren, in ver-

---

[1]) Chem.-Ztg. 1899. 1025; durch Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1900. 438.

[2]) Annali del Lab. Chim. Centrale delle Gabelle Roma 1900. 4. 249—280; durch Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1901. 461.

[3]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1901. 685.

[4]) Holde u. Pelgry, Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899. 6. 90. — Raikow u. Tscherweniwanow, Chem.-Ztg. 1899. 23. 1025. — Strzyzowski, Pharm. Post 1899. 23. 736; durch Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1900. 439.

[5]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1901. 685.

[6]) Zeitschr. f. öff. Chem. 1901. 7. 104—143; durch Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1901. 979.

siegelten Dosen erhalten, das Fett ausgeschmolzen und untersucht. Beide haben gefunden, daß das so gewonnene Schmalz sich mit Salpetersäure braun färbte, das Becchische Reagens reduzierte, mit Halphens Reagens eine starke Rotfärbung gab, mit Welmans Reagens dagegen nicht reagierte und kein Phytosterin enthielt. Da das Welmanssche Reagens gleichfalls keine einwandfreien Resultate gibt, so bleibt nur der Nachweis des Vorhandenseins von Phytosterin über, um unzweifelhaft entscheiden zu können, ob ein Schmalz mit Baumwollsamenöl versetzt ist oder nicht. Die Becchische und die Halphensche Probe haben aber als leicht und rasch ausführbare Vorprobe immer noch einen großen Wert.

Daß Phytosterin bei der Verfütterung von Materialien, welche reich an Pflanzenfett sind, nicht in das Fett der Schweine übergeht, hat auch Virchow[1]) durch Fütterungsversuche nachgewiesen.

Über die Ausführung der Phytosterin- und der Phytosterinacetatprobe siehe S. 530 ff.

Mit Hilfe dieser beiden Proben lassen sich noch sehr geringe Mengen Baumwollsamenöl, bezw. Pflanzenfett überhaupt, nachweisen. Bömer[2]) empfiehlt, die beiden Proben nebeneinander auszuführen, um dadurch unter Umständen einen Anhaltspunkt über die Menge des vorhandenen Pflanzenfettes zu erhalten. Die Phytosterinacetatprobe ist etwa zwei bis dreimal so empfindlich wie die Phytosterinprobe. Bömer konnte mit Hilfe der Phytosterinacetatprobe noch 1 % Pflanzenfett im Schweinefett nachweisen.

Von tierischen Fetten kommen als Verfälschungsmittel Preßtalg, gewöhnlicher Rinder- und Hammeltalg und Oleomargarin in Betracht. Diese können nach Husson[3]) und Belfield[4]) durch die Untersuchung der aus Äther erhaltenen Kristalle im Schweinefett nachgewiesen werden.

Die Kristalle werden wie folgt hergestellt:[5])

Je nach dem Erstarrungspunkte der Schmalzprobe werden 1—2 g des Fettes in ein Reagensglas gebracht, 10 ccm Äther zugefügt und, nachdem alles gelöst ist, das Reagensglas mit einem Baumwollpfropf verstopft. Hierauf läßt man durch 6 Stunden an einem kühlen Orte kristallisieren. Sobald der Boden des Gefäßes mit Kristallen bedeckt ist, wird die überstehende Flüssig-

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1899. 599.

[2]) ibid. 1901. 1095.

[3]) Journ. Pharm. Chim. 4. sér. 27. 100. — Siehe auch Wiley, Lard and Lard Adulteration 1889.

[4]) Repert. f. analyt. Chem. 1883.

[5]) Goske, Chem.-Ztg. 1892. 1560.

keit, welche noch ganz klar sein muß, abgegossen, und an deren Stelle einige Kubikcentimeter klares Öl (Arachis- oder Cottonöl) zugegeben. Hierauf werden einige gut ausgebildete Kristalle mit etwas Öl auf einen Objektträger gebracht, ein Deckgläschen vorsichtig darauf gedrückt, und das Präparat bei 300facher Vergrößerung beobachtet.

Rinderstearin und Hammelstearin kristallisieren in ziemlich festen Krusten, Schweinestearin in zarten, losen Aggregaten.

Rinderstearinkristalle zeigen bei der mikroskopischen Beobachtung große, pferdeschweifartige Büschel, welche sich, von einem Punkte ausgehend, erweitern und teils gerade, teils gebogen sind. Die Büschel bestehen aus vielen einzelnen Nadeln, welche mitunter in nicht ganz scharfe Spitzen auslaufen. Schweinestearin aus amerikanischem Schmalz kristallisiert gleichfalls häufig in büschelförmigen Anordnungen. Die Kristalle stellen jedoch wohl ausgebildete, rhomboidische Platten dar, welche ebenfalls von einem Knotenpunkte ausgehen und am Ende schräg abgeschnitten sind (unter einem Winkel von 115° C.). Die Platten treten außerdem auch vielfach in einzelnen größeren und kleineren Exemplaren auf.

Metzgerschmalz kristallisiert nach Goske[1]) in Nadeln, die bedeutend länger sind, als die des Talgstearins.

Geißenberger hat zahlreiche Proben von deutschem Dampfschmalz geprüft und daraus stets ähnliche Tafeln wie aus amerikanischem Schmalze erhalten (angewandte Vergrößerung: 560).

Nach Hehner[2]) soll Netzfett vom Schweine haarförmige Kristalle liefern, welche denen von Rindertalg ähneln; Wallenstein und Finck konnten jedoch auch bei diesem Fette, welches übrigens für sich allein nicht verschmolzen wird, durch starkes Zerreiben des Präparates die schief abgeschnittenen Enden der Kristalle nachweisen.

Enthält ein Schmalz Talg, so rühren die zuerst auskristallisierenden Partien hauptsächlich vom Rinderstearin her, etwas später kristallisiert Hammelstearin, und die Kristalle weisen die für dieses charakteristische Form auf. Je nach der Größe des Talgzusatzes zeigt das mikroskopische Bild bloß Talgstearinkristalle oder Talgstearinbüschel neben Schweinestearintafeln. Man kann mit der Kristallisationsmethode 5—10 % Preßtalg, 10—15 % Talg und 20—25 % Oleomargarin im Schweinefett nachweisen; geringere Zusätze können nicht nachgewiesen werden.

Nach anderen Vorschriften wird die Kristallisation des zu unter-

---

[1]) Chem.-Ztg. 1895. 19. 1035.
[2]) ibid. 1894. 1189.

suchenden Schweinefettes aus anderen Lösungsmitteln empfohlen. So wird nach Gladding[1]) das geschmolzene Fett in einer Mischung aus zwei Teilen absolutem Alkohol und einem Teil Äther unter gelindem Erwärmen gelöst, und dann kristallisieren gelassen. Das auskristallisierte Stearin wird aus Äther nochmals umkristallisiert.

Nach Mansfeld[2]) läßt man die zu untersuchende Probe aus Benzol kristallisieren. Hierbei soll Schweineschmalz einzelne oder zu Büscheln vereinigte Kristalle, Rindertalg hingegen blumenkohlartige Kristallmassen liefern.

Ballo[3]) empfiehlt den Vorschlag von Glöckner, einen Talgzusatz durch Bestimmung der beim Erstarren eingeschlossenen Luftmenge zu ermitteln. Schweinefett bekommt nämlich beim langsamen Erstarren niemals Risse, Talg dagegen wird, ob langsam oder rasch abgekühlt, stets rissig. Die eingeschlossene Luftmenge soll durch Schmelzen des Fettes ausgetrieben und aufgefangen werden. Ihre Menge soll als Maß der Verfälschung dienen können. Auf diese Weise sollen noch wenige Prozente Talg nachgewiesen werden können(?).

Durch Auspressen des Schweinefettes bei niedriger Temperatur kann man es in Schmalzöl (Specköl, Huile de graisse, Lard oil) und in einen festen Anteil, das sogenannte Solarstearin (Lardstearin), trennen; letzteres wird in den Schmalzraffinerien den weichen Schmalzsorten zugesetzt, außerdem findet es in der Kunstspeisefettfabrikation und in der Kerzenfabrikation Verwendung.

Die Jodzahl des Lardstearins liegt zwischen 44 und 49.

Das Schmalzöl dient als Speiseöl, Brennöl und Maschinenschmieröl. Sein Gehalt an freien Fettsäuren hängt von demjenigen des Westernschmalzes ab, aus dem es gepreßt worden ist.

Eine Probe Schmalzöl zeigte nach Allen die Dichte 0·915, nach Schweitzer und Lungwitz[4]) soll seine Dichte bei 15·5° C. zwischen 0·9130 und 0·9190 liegen, nach Duyk[5]) ist seine Dichte bei 14° C. 0·916.

Es beginnt bei 10° C. fest zu werden. Seine Refraktometerzahl bei 40° C. ist 52 (Duyk).

Seine Jodzahl liegt zwischen 70 und 76; sie hängt von der Temperatur ab, bei welcher das Öl gepreßt worden ist.

Seine Verseifungszahl liegt zwischen 191 und 196 (Moore).

---

[1]) Chem.-Ztg. 1896. 83.

[2]) Zeitschr. f. Nahrungsmitteluntersuchung etc. 1895. 9. 200.

[3]) ibid. 1897. 193.

[4]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 300.

[5]) Bull. d'Ass. Belge de Chim. 1901. 18.

Es verhält sich gegen Salpetersäure und bei der Elaïdinprobe ähnlich wie Olivenöl, beim Vermischen mit Schwefelsäure (50 g Öl und 10 ccm Schwefelsäure, 1·88) tritt nach Duyk eine Temperaturerhöhung von 47° C. ein.

Für Wildschweinfett von einem starken Keiler fanden Amthor und Zink[1]) die folgenden Konstanten:

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9424.
Schmelzpunkt: 40°—44° C.
Erstarrungspunkt: 22°—23° C.
Reichertsche Zahl: 0·68.
Verseifungszahl: 195·1.
Jodzahl: 76·6.
Säurezahl des frischen Fettes: 2·6.
Säurezahl des etwa $1^1/_2$ Jahre alten Fettes: 4·5.
Spez. Gew. der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9333.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 39°—40° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 32·5°—33·5° C.
Verseifungszahl der Fettsäuren: 203·6.
Jodzahl der Fettsäuren: 81·2.
Acetylzahl der Fettsäuren: 29·3.

Dieses Fett ist viel weicher als das Fett des zahmen Schweines. Die Farbe ist hell graugelb. Es hat die Eigenschaft, selbst in gut verschlossenem Glase eine zähe Haut, die abgehoben werden kann, zu bilden. Auf eine Glasplatte ausgestrichen wurde es nach etwa 8 Tagen ziemlich, nach weiteren 6 Tagen vollständig fest. Das Wildschweinfett ist sonach ein trocknendes Fett und unterscheidet sich schon hierdurch wesentlich von dem Fett des Hausschweins. Die Jodzahl der, von dem im Glase befindlichen Fett, abgehobenen Haut war 40·2, die des auf einer Glasplatte getrockneten Fettes (nach 50 Tagen abgehoben) 26.

Kunstspeisefett.

Unter Kunstspeisefett verstehen das deutsche und das österreichische Gesetz diejenigen dem Schweinefett ähnlichen Fette, deren Fettgehalt nicht ausschließlich aus Schweinefett besteht; unter diese Bezeichnung fallen jedoch nicht reine Fette bestimmter Tiere und Pflanzen, welche unter den ihren Ursprung entsprechenden Bezeichnungen in den Verkehr gebracht werden.

Die verschiedenen Sorten Kunstspeisefett sind mehr oder weniger weiß und haben eine ähnliche Konsistenz wie das Schweine-

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 5.

fett. Im Geruch und im Geschmack zeigen sie gewöhnlich nur eine geringe Ähnlichkeit mit dem Schweinefette. In Deutschland kommt unter der Bezeichnung Kunstspeisefett auch ein gelbes Fett in den Handel, der sog. präparierte Talg, welcher einen Ersatz für Speisetalg bieten soll.

Ein großer Teil des gehandelten Kunstspeisefettes kommt aus Amerika; es wurde früher von dort unter den Bezeichnungen Cottolene, Compound Lard und sogar auch Refined Lard eingeführt. Das amerikanische Kunstspeisefett besteht aus weißem Cottonöl und aus Preßtalg. Viel Kunstspeisefett wird jetzt in Deutschland selbst hergestellt. Die deutschen Fabrikate sind Mischungen von weißem Cottonöl mit Hammeltalg oder mit gebleichtem, australischem Rindertalg, manche enthalten auch noch Preßtalg, andere Kokosfett. Außer diesen den amerikanischen Fabrikaten ähnlichen Fetten werden auch Speisefette in den Verkehr gebracht, welche durch Mischen von weißem Cottonöl mit Rinder- oder Hammeltalg und Westernschmalz, bezw. Lard oil und Lardstearin, erhalten werden. Diese Speisefette kommen auch im Geruch und im Geschmack dem Schweinefette sehr nahe; sind sie außerdem mit Zwiebeln und mit Gewürzen erhitzt worden, so sind sie dem Bratenschmalz sehr ähnlich und heißen im Verkehr Bratenfett. Der erwähnte präparierte Talg stellt ein Gemisch von gelbem Cottonöl mit gelbem Talg und eventuell mit Preßtalg dar, das mit Butterfarbe gefärbt ist.

Bei der Untersuchung von Kunstspeisefett handelt es sich in erster Linie um den Nachweis von Nichtfetten: Wasser, Salzen, unverseifbaren Substanzen. Speisefette, welche unverseifbare Substanzen enthalten, sind natürlich zu verwerfen. Als die Speisefettfabrikation in Deutschland in größerem Maßstabe aufgenommen wurde, fand sich im Verkehr auch ein sog. Speisefett, welches 10% unverseifbaren Anteil (feste Kohlenwasserstoffe) enthielt; dank dem Eingreifen der Behörden ist dieses Fabrikat bald wieder verschwunden und seither sind solche Fabrikate nicht wieder in den Verkehr gebracht worden. Ein Zusatz von Wasser und Salzen ist ebenfalls zu beanstanden, da Kunstspeisefett nach dem Handelsgebrauch reines Fett sein soll.

Über die Zusammensetzung eines Kunstspeisefettes kann man durch die Analyse gewisse Aufschlüsse erhalten; ein genaues Bild von ihr kann man nur in seltenen Fällen gewinnen.

Kokosfett wird an der erhöhten Verseifungszahl erkannt; kokosfettfreie Speisefette zeigen eine Verseifungszahl von 193 bis 198. Ein Speisefett, welches schon durch den Geruch die Anwesenheit von Kokosfett verriet, hatte die Verseifungszahl 201·5.

Der Gehalt an Cottonöl einerseits und an tierischem Fett andererseits, sowie die Jodzahl des letzteren können annähernd nach Wallenstein und Finck[1]) berechnet werden:

Zu bestimmen sind die äußere und die innere Jodzahl des Fettes, außerdem hat man sich über die innere Jodzahl des tierischen Fettes zu entscheiden. Gewöhnlich hat man diese gleich 92·4 zu setzen, da man nur mit der Anwesenheit von Talg und Preßtalg zu rechnen hat; vermutet man auch Schweinefett, so setzt man sie gleich $\frac{106 + 92{\cdot}4}{2} = 99{\cdot}2$. Für die innere Jodzahl 92·4 gestaltet sich die Rechnung folgendermaßen:

Es sei

	Die Menge in %	Die äußere Jodzahl	Die innere Jodzahl	Die Menge der flüssigen Fettsäuren aus 100 Teilen
Cottonöl	x	108	147·5	$100\,\frac{108}{147{\cdot}5}$
Tierfett	$100 - x$	y	92·4	$100\,\frac{y}{92{\cdot}4}$
Untersuchtes Fett	100	i	J	$100\,\frac{i}{J}$

daraus folgt:

1. $$100\,\frac{i}{J} = \frac{x}{100}\cdot 100\cdot\frac{108}{147{\cdot}5} + \frac{100 - x}{100}\cdot 100\cdot\frac{y}{92{\cdot}4},$$

2. $$i = \frac{x}{100}\cdot 108 + \frac{100 - x}{100}\cdot y,$$

ferner

1. $$100\cdot 147{\cdot}5\cdot 92{\cdot}4\cdot i = [108\cdot 92{\cdot}4\cdot x + 147{\cdot}5\,(100 - x)\,y]\,J.$$

2. $$(100 - x)\,y = 100\,i - 108\,x$$

und

$$x = \frac{100\cdot 147{\cdot}5\,(J - 92{\cdot}4)\,i}{108\cdot 55{\cdot}1\cdot J},$$

$$y = \frac{100\,i - 108\,x}{100 - x};$$

aus der Größe von y kann man ersehen, ob ein Gemisch von Talg und Preßtalg, oder nur eines dieser Fette vorliegt; ist auch Schmalz vorhanden, so kann man eventuell dessen Menge ungefähr berechnen.

Die äußere und die innere Jodzahl der verschiedenen Speisefette und die einzelnen Speisefette sind zu verschiedenen Zeiten sehr verschieden, da ihre Zusammensetzung je nach der Jahres-

[1]) Chem.-Ztg. 1894. 1189.

zeit und den Marktverhältnissen (Preis von Cottonöl und Talg einerseits und von Schweinefett andererseits) sehr verschieden ist.

Geißenberger hat in verschiedenen Speisefetten äußere Jodzahlen von 70—87 und innere Jodzahlen von 130—140 gefunden.

8. Rindermark.

Medulla. — Moelle de bœuf. — Beef marrow.

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9311—0·938 (Zink).
Schmelzpunkt: 37°—45° C. (Zink).
Erstarrungspunkt: 29°—31° C. (Zink).
Reichertsche Zahl: 1·1 (Zink).
Verseifungszahl: 195·8—198·1 (Zink).
Jodzahl: 39·2—50·9 (Zink).
Spez. Gew. der Fettsäuren bei 15° C.: 0·930—0·9399 (Zink).
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 44°—46° C. (Zink).
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 37·9°—38° C. (Zink).
Verseifungszahl der Fettsäuren: 204·5 (Zink).

Es stammt aus den Röhrenknochen des Rindes. Nach Thümmel[1]) enthält es keine Medullinsäure, welche Säure Eylerts in dem Fette annahm. Die Fettsäuren bestehen aus ca. 40% Ölsäure, 35% Stearinsäure und 25% Palmitinsäure.

Der auf Ölsäure berechnete Gehalt an freien Fettsäuren wurde von Zink in einer frischen Probe zu 0·8%, in einer älteren zu 0·95% gefunden.

Das Rindermarkfett findet zur Herstellung von Pomaden Verwendung.

9. Knochenfett.

Knochenöl. — Graisse d'os, suif d'os, — Bone fat.

Das durch Auskochen von frischen Knochen bereitete Fett ist weiß bis gelblich, von schwachem Geruch und Geschmack und weicher Konsistenz. Es wird schwer ranzig und bildet deshalb ein sehr geschätztes Schmiermaterial.

Für solches Fett wurden die folgenden Konstanten gefunden:
Spez. Gew. bei 15·5° C.: 0·914—0·916 (Allen).
Schmelzpunkt: 21°—22° C. (Schädler).
Erstarrungspunkt: 15°—17° C. (Schädler).
Verseifungszahl: 190·9 (Valenta).
Jodzahl: 46·3—49·6 (Wilson), 48—55·8 (Valenta).

Die größten Mengen des in den Handel kommenden Knochenfettes werden jedoch aus alten, teilweise in Fäulnis übergegangenen

[1]) Arch. d. Pharm. 1890. 228. 280; Chem.-Ztg. Rep. 1890. 191.

Knochen entweder durch Auskochen oder durch Extraktion gewonnen. Die kleineren Knochensiedereien verarbeiten überdies noch Küchenabfälle und setzen dieselben dem Knochenfette zu.

Das Extraktionsfett ist dunkelbraun, riecht unangenehm und enthält große Mengen freier Fettsäuren, ferner Kalkseifen, Cholesterin, milch- und buttersauren Kalk, aus dem Benzin stammende Kohlenwasserstoffe und färbende Verunreinigungen. Reines Sudfett ist schwach bräunlich und enthält neben freien Fettsäuren und Neutralfett nur geringe Mengen der genannten Stoffe.

Extraktionsfett ist schwer zu bleichen und zu desodorisieren, Sudfett leichter.

Valenta[1]) hat eine Anzahl von Knochenfetten untersucht und die folgenden Zahlen gefunden:

Art der Gewinnung	No.	Wasser in Proz.	Fettsäuren in Proz.	Freie Fettsäuren in Proz.	Schmelzpunkt der Fettsäuren °C.	Verseifungszahl der Fettsäuren	Jodzahl der Fettsäuren	Anmerkungen
Extraktionsfette	1	6·31	89·8	25·8	41·5	206	52·1	Asche 1·35 %, Fett sehr unrein, fast schwarz, übelriechend.
	2	2·20	93·7	—	42·3	204·5	50·9	Asche 1·85 %, Fett braun.
	3	2·55	91·5	18·7	41·7	205	51·3	Asche 2·01 %.
	4	—	—	—	42·0	205	48	Fettsäuren, aus 1 destilliert.
	5	17·0	93·5	26·5	41·5	200	51·3	Asche 1·3 %, ziemlich dunkel.
	6	1·33	—	24·6	41·5	206·1	55·8	Asche 0·11 %.
	7	—	92·9	18·4	41·8	205·8	52·8	Sehr dunkel.
	8	—	92·3	20·1	42·0	205	—	
Sudfette	9	—	—	—	45·1	201	44·3	Fettsäuren a. Rindermark, im Laboratorium dargestellt.
	10	—	—	—	33·5	208·1	75	Fettsäuren a. Pferdeknochenmark, im Laboratorium dargestellt.
	11	2·05	90·4	14·8	41·5	207	54·5	
	12	3·08	90·7	21·9	41·7	206	52·8	

Troicky[2]) gibt die in der nachstehenden Tabelle angeführten Zahlen. Er gibt im Gegensatze zu Valenta dem mit leichtem Benzin extrahierten Knochenfette den Vorzug. Dasselbe enthält

[1]) Zeitschr. f. d. chem. Ind. 1887. 265.
[2]) Chem.-Ztg. Rep. 1890. 239.

weniger Wasser und Asche und mehr feste Fettsäuren als das ausgekochte. Mit schwerem Benzin extrahiertes hat allerdings eine dunklere Farbe und unangenehmen Geruch.

Gattungen	Wasser in Proz.	Asche in Proz.	Fettsäuren in Proz.	Verseifungszahl	Jodzahl	Erstarrungspunkt der Fettsäuren	Ölsäure in Proz.	Stearin in Proz.
						° C.		
1. Naturware v. besserem Aussehen	1·20	0·31	93·20	187·0	57·2	39·0	59·18	34·02
2. Kessel- oder Naturware	0·47	0·94	94·40	194·3	56·0	40·2	58·69	35·71
3. Mit Benzin extrahiert	0·58	0·56	94·12	193·8	52·0	40·9	54·34	39·78
4. Naturware aus Steppenknochen .	0·84	2·40	86·10	172·0	50·3	42·65	48·08	38·02
5. Mit Benzin extrahiert aus Steppenknochen	0·78	1·25	91·30	188·7	51·5	40·75	52·20	39·10
6. Mit Benzin extrahiert	0·85	1·76	91·00	181·0	54·8	40·0	55·36	35·64
7. Mit Benzin extrahiert	1·82	1·52	92·40	185·6	55·8	40·1	57·24	35·16
8. Mit Benzin extrahiert	0·91	1·06	92·85	187·0	55·2	40·9	56·90	35·95
9. Naturware aus Pferdeknochen . .	1·52	1·82	91·50	184·0	62·7	36·1	63·69	27·81

Shukoff[1]) fand für russische Knochenfette die folgende Zusammensetzung:

Bezeichnung	Wasser und Verunreinigungen in Proz.	Titer der Fettsäuren ° C.	Gehalt an Fettsäuren in Proz.
Reines Benzinknochenfett aus St. Petersburg	0·65—1·0	40—42	30—40
Benzinknochenfett aus Südrußland (gewöhnlich ziemlich unrein und viel Kalkseifen und auch Wasser enthaltend)	3—4, in seltenen Fällen auch noch mehr bis zu 16	40—42	30—40
Benzinknochenfett aus Pferdeknochen .	3—4	38·2	—
Weißes Naturknochenfett aus St. Petersburg von der Gelatinefabrikation . .	0·3—1·5	40—44·5	20—30

Einige Knochenfettanalysen von Shukoff und Schestakoff enthält die folgende Tabelle.

[1]) Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 229.

Knochenfett	Reines Fett	Wasser	Beimengungen organisch	Beimengungen anorganisch	Unverseifbares	Titer
	%	%	%		%	°C.
St. Petersburg	98·65	1·20	0·15		1·80	39·9
„	99·00	0·85	0·15		0·82	39·9
„	99·10	0·80	0·10		0·52	40·2
Russisches	99·15	0·75	0·10		0·50	42·5
„	97·30	2·47	0·10	0·40	1·07	40·3
„	96·60	3·85	0·05	0·50	1·12	39·1
Süd-Russisches	94·35	4·50	0·25	0·90	1·40	41·4
„	92·45	6·55	0·30	0·70	1·20	40·9
„ (Lodz)	93·35	6·37	0·08	0·20	1·26	39·7
Englisches, helles	98·20	1·42	0·25	0·75	0·56	39·3
Melted Stuff	97·04	2·15	0·30	0·15	—	39·8

Untersuchung des Knochenfettes.[1])

Wasserbestimmung. Circa 5 g der Probe werden in einer flachen Glasschale bei 105° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Zumeist genügen 6 Stunden Trockenzeit (Mennicke). Zu bemerken ist, daß insbesondere die Kalkseifen das Wasser sehr stark zurückhalten. Da die Extraktionsknochenfette gewöhnlich noch eine kleine Menge Benzin enthalten, wird der Wassergehalt durch Verflüchtigung dieses Benzins ein wenig zu hoch gefunden. Das Wasser kann auch aus der Differenz berechnet werden.

Bestimmung des Reinfettes und der fremden Beimengungen. Etwa 10 g Fett werden in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit 3—5 Tropfen starker Salzsäure gemischt und auf dem Wasserbade ungefähr eine Stunde bei öfterem Umschütteln gelinde erwärmt.

Die Mischung wird hierauf mit 40 ccm leicht flüchtigem Petroläther versetzt und geschüttelt, bis das Fett gelöst ist und der Säuretropfen sich am Boden abgesetzt hat. Die petrolätherische Lösung wird durch ein gewogenes Filter in ein zweites Kölbchen filtriert und zwei bis dreimal nachgewaschen. Der Petroläther wird aus dem Filtrate abdestilliert und das zurückgebliebene Fett unter Durchblasen eines Kohlensäurestromes bei 100°—110° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Den im ersten Kölbchen zurückgebliebenen Säuretropfen und Schmutz spült man mit Wasser auf das früher benutzte Filter und bestimmt nach dem Waschen

[1]) Shukoff u. Schestakoff, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898. 5 u. 21; Mennicke, Chem.-Ztg. 1900. 917 u. 923.

mit Wasser und Trocknen bei 100° C. organische und anorganische, fremde Beimengungen (Shukoff und Schestakoff).

Bestimmung der Asche und des Kalkgehaltes derselben. Die Veraschung wird in einer Platinschale vorgenommen, nachdem das Fett vorher durch Trocknen vom Wasser befreit wurde. Die Asche besteht zum größten Teile aus Calciumkarbonat und Calciumoxyd. Durch Titration der Asche läßt sich das Gesamtcalciumoxyd bestimmen, und aus demselben kann näherungsweise die Kalkseifenmenge berechnet werden. Manchmal wird eine Eisenoxydbestimmung in der Asche von Wert sein, durch welche konstatiert werden kann, ob das etwa stark saure Fett aus den Apparaten Eisen aufgenommen hat (Mennicke). Bemerkt sei noch, daß zwar die Hauptmenge des Kalkes, aber nicht aller Kalk in Form von Kalkseifen zugegen ist. Die als Kalkseifen vorhandenen Fettsäuren befinden sich im Reinfette.

Sollten in der Asche Sand und Calciumphosphat vorhanden sein, so werden diese Körper in bekannter Weise ermittelt.

Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile. 5 g Fett werden in einer kleinen Porzellanschale mit 25 ccm einer 8%igen, alkoholischen Natronlauge zur Trockene verdampft; nach Zusatz von 80 ccm Wasser wird die Lösung in einem Scheidetrichter mit 80 ccm Äthyläther ausgeschüttelt. Sollten sich die Schichten nicht trennen, so hilft man mit einer möglichst geringen Menge Alkohol nach. Nach dreimaliger Extraktion wird die ätherische Lösung, ohne mit Wasser gewaschen worden zu sein, eingedampft. Der Rückstand wird mit Normalnatronlauge alkalisch gemacht und in Petroläther gelöst und die Lösung durch ein trockenes Filter filtriert und eingedampft. Der so erhaltene, unverseifbare Rückstand ist aschenfrei.

Wird die Bestimmung des unverseifbaren Anteiles nach Allen und Thomson ausgeführt, so erhält man zu hohe Resultate, weil der Äthyläther Seife löst. Nach dem Verfahren von Morawski und Demski erhält man zu niedrige Resultate, weil der Petroläther nicht das ganze Cholesterin aus der Seifenlösung aufnimmt (Shukoff und Schestakoff).

Shukoff und Schestakoff fanden in verschiedenen Knochenfetten durch Umkristallisieren des festen Anteiles der unverseifbaren Bestandteile 0·2—0·6% Cholesterin.

Erstarrungspunktbestimmung der Fettsäuren. Dieselbe erfolgt nach den Methoden von Dalican, Wolfbauer oder Shukoff (s. S. 124ff.).

Nachweis von fremden Fetten. Von solchen kommen häufig Lederfette (Mischungen von Tran, Talg, Degras etc.), Pferdefett

und Klauenöl vor. Mennicke empfiehlt zu diesem Nachweise die Jodzahlbestimmung. Nach seinen Angaben besitzt Knochenfett eine Jodzahl 44—62 (im Mittel 53), Pferdefett ca. 79, Pferdefußöl ca. 74, Talg 42, Knochenöl und Ochsenklauenöl 68—74 und Tran über 100. Knochenfett wird namentlich zur Kerzenfabrikation benutzt (s. Stearinkerzen, Abschnitt II).

10. Pferdefett.[1])

Graisse de cheval. — Horse fat.

Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer
Bei 15° C.: 0·9189 (Filsinger). Bei 98°—99° C. (bez. auf Wasser von 15°C.): 0·861 (Allen)	20° C. (Lenz) Kammfett 15° C. (Filsinger) 34°—39° C. (Amthor u. Zink)	20°—30° C. (Amthor u. Zink)	1·64—2·14 (Kalmann) 0·44—0·76 (Amthor u. Zink)	197·1 (Filsinger) 195·1—196·8 (Kalmann) 197·8—199·5 (Amthor u. Zink)	86·1 (Kalmann) 84 (Filsinger) 78·84—81·60 (Amthor u. Zink) 79 (Mennicke)	Bei 40° C.: 53·7 (Mansfeld

Fettsäuren.

Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl	Acetylzahl
37·5°—39·5° C. (Kalmann) 36°—42° C. (Amthor u. Zink)	37·3°—37·7° C. (Kalmann) 30°—33° C. (Amthor u. Zink)	83—87·1 (Kalmann) 74·41—83·88 (Amthor u. Zink)	12—14 (Kalmann) 6·64—13·74 (Amthor u. Zink)

Reines Pferdefett ist gelb gefärbt und zeigt, je nach dem Körperteile, von dem es stammt, eine größere oder geringere Konsistenz. Kammfett ist bei 15° C. halbflüssig, scheidet beim Stehen feste Triglyceride ab und besitzt einen schwachen, eigenartigen Geruch. Eingeweidefett ist meist mehr braungelb gefärbt.

Pferdefett findet hier und da als geringwertiges Speisefett und vielfach als Maschinenfett und Lederfett Verwendung.

[1]) Lenz, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889. 441; Filsinger, Chem.-Ztg. 1892. XVI. 792; Kalmann, Chem.-Ztg. 1892. XVI. 922; Amthor u. Zink, Chem. Centralblatt 1892. II. 683.

Einige Analysen von Pferdefett, welche von Amthor und Zink und von Kalmann ausgeführt wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:[1])

	Nach Amthor und Zink				Nach Kalmann	
	Fett von					
	Nieren	Kamm	Speck	Fuß	Eingeweidefett	Brustfett
Konsistenz	salbenartig, weich	butterähnlich	fast butterähnlich	halbflüssig	—	—
Farbe	goldgelb	tieforange	goldgelb	hellgelb	braungelb	hellgelb
Dichte bei 15° C.	0·9320	0·9330	0·9319	0·9270	—	—
Schmelzpunkt	39° C.	34°–35° C.	36·37° C.	—	—	—
Erstarrungspunkt	22° C.	30° C.	20° C.	—	—	—
Schmelzpunkt d. Fettsäuren	36°—37° C.	41°–42° C.	39°—40·5° C.	—	37·5° C.	39·5° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren	30°—30·5° C.	32°–33° C.	31°—32·5° C.	—	37·7° C.	37·3° C.
Hehnersche Zahl	95·47	95·42	94·78	—	97·8	96·0
Reichertsche Zahl	0·33	0·22	0·38	—	—	—
Reichert-Meißlsche Zahl	—	—	—	—	1·64	2·14
Verseifungszahl	198·7	199·5	197·8	—	196·8	195·1
Säurezahl	1·73	2·44	1·84	—	—	—
Jodzahl	81·09	78·84	81·60	90·30	86·1	86·1
Acetylzahl	6·64	13·74	11·62	—	14	12
Jodzahl d. Fettsäuren	83·88	74·41	83·37	—	87·1	83·0
Verseifungszahl der Fettsäuren	—	—	—	—	202·6	202·7

Nußberger[2]) fand für Pferdefett von verschiedenen Körperteilen die folgenden Jodzahlen und Refraktometeranzeigen:

	Kammfett	Nierenfett	Speck	Aus Magerfleisch extrahiertes Fett
Jodzahl	80—94	81—84	80—90	65—79
Refraktometeranzeige bei 40° C.	52·5—55·2	51·5—54·2	52·5—55	55·2—59·8

[1]) E. Marazza u. C. Mangold, Die Stearinindustrie, Weimar 1896.
[2]) Chem. Rundschau 1896. 61; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 269.

und Henriques und Hansen[1]) erhielten für das Fett von verschiedenen Körperteilen die folgenden Jodzahlen:

Mähnenfett . . .	87·6
Nierenfett	84·7
Gekrösefett . . .	81·3

Für Pferdemarkfett, ein hellgelbes Fett, fand Zink[2]) die folgenden Konstanten:

	Fett:	Fettsäuren:
Spez. Gew. bei 15° C.	0·9204—0·9221	0·9182—0·9289
Schmelzpunkt	35°—39° C.	42°—44° C.
Erstarrungspunkt	20°—24° C.	34°—36° C.
Reichertsche Zahl	1·0	—
Verseifungszahl	199·7—200	210·8—217·6
Jodzahl	77·6—80·6	71·8—72·2 (?)

11. Gänsefett.[3])

Graisse d'oie. — Goose fat.

Das Fett der Hausgans ist blaßgelb, körnig und ziemlich weich; das Bauchfett ist etwas weicher als das Brustfett.

Nach Lebedeff[4]) enthält es je nach dem Körperteil 61·2 bis 68·7 % Ölsäure und 21·2—32·8 % Palmitin und Stearinsäure in Form ihrer Triglyceride. Außerdem enthält es eine sehr geringe Menge löslicher Fettsäuren. Nach Young betrug der auf Ölsäure berechnete Gehalt an löslichen Fettsäuren in mehreren Proben 0·7—3·5 %.

Langbein[5]) fand die Säurezahl eines etwa 10 Jahre alten Gänsefettes zu 5·2 und Amthor und Zink[6]) fanden für frisches Brustfett eine Säurezahl 0·59. Die übrigen Konstanten des von Amthor und Zink untersuchten Brustfettes wurden wie folgt gefunden:

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9274.
Schmelzpunkt des Fettes: 32°—34° C.
Erstarrungspunkt des Fettes: 18°—20° C.
Reichertsche Zahl: 0·98.
Verseifungszahl: 193·1.
Jodzahl des Fettes: 64·7.

---

[1]) Skandinavisches Archiv für Physiologie, 11. Bd. 1900.
[2]) Forschungsber. üb. Lebensm. etc. 1896. 441.
[3]) Rözsényi, Chem.-Ztg. 1896. XX. 218; Amthor u. Zink, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 1.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1882. 6. 142.
[5]) Muspratts Chem. IV. Aufl. 3. Bd. 504.
[6]) Amthor u. Zink, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1897. 1.

Gänsefett.

Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Hehnersche Zahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer
Bei 15° C.: 0·9227 (Schädler), 0·9274 (Amthor u. Zink). Bei 15·5° C.: 0·9228–0·9300 (Rözsényi). Bei 37·8° C. (bezogen auf Wasser von 37·8° C.): 0·909 (Young).	33°—34° C. (Bensemann) 25°—26° C. (Schädler) Beginn des Schmelzens: 28·9°—30·4° C. (Rözsényi) 32°—34° C. (Amthor u. Zink)	18° bis 22° C. (Schädler) 18·2° C. (Rözsényi) 18° bis 20° C. (Amthor u. Zink)	95·88 (Bensemann) 92·4—95·7 (Young) 94·5—95·3 (Rözsényi)	0·2—0·3 (Rözsényi) 1·96 (Amthor u. Zink)	192·6 (Valenta) 184—198 (Young) 191·2 bis 193·0 (Rözsényi) 193·1 (Amthor u. Zink)	71·5 (Erban u. Spitzer) 58·7—66·4 (Rözsényi) Brustfett: 64·7 Bauchfett: 70·5 (Amthor u. Zink)	Bei 40° C.: 50—50·5 (Rözsényi)

Fettsäuren.

Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl
Bei 15° C.: 0·9257 (Amthor u. Zink)	37°—41° C. (Bensemann) 35·2°—39° C. (Rözsényi) 38°—40° C. (Amthor u. Zink)	31°—32° C. (Amthor u. Zink)	202·4 (Amthor u. Zink)	65·3 (Amthor u. Zink)	Bauchfett: 27(Amthor u. Zink)

Spez. Gew. der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9257.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 38°—40° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 31°—32° C.
Jodzahl der Fettsäuren: 65·3.

Die Verschiedenheit der Jodzahl des Gänsefettes, je nach dem Körperteil, dem es entstammt, ergibt sich aus den folgenden Angaben von Henriques und Hansen:[1])

[1]) Skandinavisches Archiv für Physiologie, 11. Bd. 1900.

	Jodzahl
Hautfett	81·3
Intermusk. Fett . .	78·3
Abdominalfett . .	73·7

12. Wildgansfett.[1])

(Von einem Individuum.)

Jodzahl: 99·6.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: + 34°—40° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: + 33°—34° C.

Orangegelbes Öl.

Das Fett einer Wildgans, welche zwei Jahre lang in Gefangenschaft gelebt hatte, besaß folgende Konstanten:

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9158.
Erstarrungspunkt: 18°—20° C.
Reichertsche Zahl: 0·59.
Verseifungszahl: 196·0.
Jodzahl: 67.
Säurezahl des frischen Fettes: 0·86.

Spez. Gew. der Fettsäuren: 0·9251.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 36°—38° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 32° C.
Verseifungszahl der Fettsäuren: 196·4.
Jodzahl der Fettsäuren: 65·1.
Acetylzahl der Fettsäuren: 41·6.

Schön zitronengelbes Öl, welches nach kurzer Zeit einen kristallinischen, weißen Bodensatz abscheidet.

13. Hausentenfett.[2])

(Von einem Individuum.)

Schmelzpunkt: 36°—39° C.
Erstarrungspunkt: 22°—24° C.
Jodzahl: 58·5.

Hellgelbes, körniges, sehr weiches Fett.

Langbein fand die Säurezahl eines etwa 10 Jahre alten Entenfettes zu 3·1.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 1.
[2]) Amthor u. Zink, ibid. 1897. 1.

14. Wildentenfett.[1])

(Von mehreren Individuen.)

Erstarrungspunkt: 15°—20° C.
Reichertsche Zahl: 1·3.
Verseifungszahl: 198·5.
Jodzahl: 84·6.
Säurezahl des frischen Fettes: 1·5.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 36°—40° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 30°—31° C.

Orangegelbes Öl.

15. Hühnerfett (Haushuhn).[1])

(Von vier Individuen [Italiener Rasse].)

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9241.
Schmelzpunkt: 33°—40° C.
Erstarrungspunkt: 21°—27° C.
Reichertsche Zahl: 1.
Verseifungszahl: 193·5.
Jodzahl: 66·2, 65·3, 77·2, 58.
Säurezahl des frischen Fettes: 1·2.

Spez. Gew. der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9283.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 38°—40° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 32°—34° C.
Verseifungszahl der Fettsäuren: 200·8.
Jodzahl der Fettsäuren: 64·6.
Acetylzahl der Fettsäuren: 45·2.

Hellzitronengelbes, körniges, sehr weiches Fett.

16. Auerhahnfett.[1])

(Von über 100 Individuen.)

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9296.
Reichertsche Zahl: 2·1.
Verseifungszahl: 201·6.
Jodzahl: 121·1.
Säurezahl: 5·9.

Spez. Gew. der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9374.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 30°—33° C.

[1]) Amthor u. Zink, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 1.

Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 25°—28° C.
Verseifungszahl der Fettsäuren: 199·3.
Jodzahl der Fettsäuren: 120.
Acetylzahl der Fettsäuren: 45·3.

Hellgelbes, ganz flüssiges Fett, welches nach einigem Stehen einen geringen, kristallinischen Bodensatz abscheidet.

In dünner Schicht auf eine Glasplatte aufgestrichen, trocknet das Auerhahnfett allmählich zu einem Firnis ein, der aber immer etwas klebrig bleibt. Nach 14 Tagen war die Trocknung schon sehr deutlich bemerkbar. Die Jodzahl des auf einer Glasplatte ausgestrichenen Fettes war nach 95 tägigem Trocknen 29·7. Das Auerhahnfett ist also ein, wenn auch etwas langsam trocknendes Fett.

17. Truthahnfett.[1])

(Von einem Individuum.)

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9220.
Reichertsche Zahl: 2·2.
Verseifungszahl: 200·5.
Jodzahl: 81·15.
Säurezahl: 4.

Spez. Gew. der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9385.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 38°—39° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 31°—32° C.
Verseifungszahl der Fettsäuren: 210·1.
Jodzahl der Fettsäuren: 70·7.

Hellgelbes Öl, welches eine geringe Menge eines weißen, kristallinischen Bodensatzes abscheidet.

18. Taubenfett.[1])

(Von einem Individuum.)

Jodzahl: 82·1.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 38°—39° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 33°—34° C.

Hell graugelbes, halbflüssiges Fett.

19. Staarenfett.[1])

(Von einem Individuum.)

Schmelzpunkt: 30°—35° C.
Erstarrungspunkt: 15°—18° C.

---

[1]) Amthor u. Zink, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 1.

Jodzahl: 83·7.
Verseifungszahl: 209·2.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 38°—39° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 30°—31° C.
Jodzahl der Fettsäuren: 79·4.

Bräunlichgelbes, halbflüssiges Fett.

20. Hundefett.[1])

(Von zwei Individuen.)

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9230 und 0·9229.
Schmelzpunkt: 38°—40° C. und 37°—40° C.
Erstarrungspunkt: 20°—21° C. und 22°—25° C.
Hehnersche Zahl: 95·7 und 95·6.
Reichertsche Zahl: 0·63 und 0·51.
Verseifungszahl: 196·4 und 194·4.
Jodzahl: 58·7 und 58·3.
Säurezahl der frischen Fette: 2·18 und 1·4.
Säurezahl eines etwa zwei Jahre alten Fettes: 3.

Spez. Gew. der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9248 und 0·9309.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 39°—40° C. und 39° bis 41° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 34°—35° C. und 35°—36° C.
Jodzahl der Fettsäuren: 50·2 und 50·1.
Verseifungszahl der Fettsäuren: 198 und 200·3.
Acetylzahl der Fettsäuren: 9·5 und 12·3.

Es ist ein sehr weiches, weißes, körniges Fett, welches sich mit der Zeit in einen festen und flüssigen Anteil scheidet. Mit zunehmendem Alter vereinigen sich aber die verschiedenen Schichten und die ganze Masse wird wieder fest.

Schulze und Reinecke[2]) geben folgende Elementarzusammensetzung einer Probe an: 76·63% C, 12·05% H, 11·32% O. (Schmelzpunkt 40° C., Erstarrungspunkt 26° C.)

Die Jodzahl des Hundefettes von verschiedenen Körperstellen wurde von Henriques und Hansen[3]) wie folgt gefunden:

	Jodzahl
Hautfett	82·6
Nierenfett	81·4

[1]) Amthor u. Zink, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 1.
[2]) Liebigs Ann. 142. 205.
[3]) Skandinavisches Archiv für Physiologie, 11. Bd. 1900.

	Jodzahl
Omentfett	79·7
Gekrösefett . . .	79·9
Herzfett	79·9

Rosenfeld fand folgende Zahlen:

	Schmelzpunkt	Jodzahl
Hautfett . . .	48° C.	47
Omentfett . .	52° C.	41—42

Die von verschiedenen Forschern gefundenen Jodzahlen des Hundefettes zeigen somit sehr bedeutende Differenzen.

21. Fuchsfett.[1])

(Von zwei Individuen.)

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9412.
Schmelzpunkt: 35°—40° C.
Erstarrungspunkt: 24°—26° C.
Reichertsche Zahl: 1·3.
Verseifungszahl: 191·7.
Jodzahl: 75·3 und 84.
Säurezahl des frischen Fettes: 5·9.
Säurezahl des zwei Jahre alten Fettes: 15·9.

Spez. Gew. der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9492.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 41°—43° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 36°—37° C.
Verseifungszahl der Fettsäuren: 205·7.
Jodzahl der Fettsäuren: 65·4.
Acetylzahl der Fettsäuren: 43·1.

Es ist ein salbenartig weiches, körniges Fett von weißer Farbe mit schwachem Stich ins Rötliche.

22. Katzenfett (Hauskatze).[1])

(Von einem Individuum.)

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9304.
Schmelzpunkt: 39°—40° C.
Erstarrungspunkt: 24°—26° C.
Hehnersche Zahl: 96.
Reichertsche Zahl: 0·9.
Verseifungszahl: 190·7.

[1]) Amthor u. Zink, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 1.

Jodzahl: 54·5.
Säurezahl des frischen Fettes: 2·3.
Säurezahl des etwa ein Jahr alten Fettes: 25·6.

Spez. Gew. der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9251.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 40°—41° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 35°—36° C.
Jodzahl der Fettsäuren: 54·8.
Acetylzahl der Fettsäuren: 10.

Weißes Fett mit einem Stich ins Graugelbliche, weich, körnig.

Schulze und Reinecke geben als Elementarzusammensetzung eines Katzenfettes an: 75·56% C, 11·90% H, 11·44% O. (Schmelzpunkt 38° C.)

23. Wildkatzenfett.[1])

(Von einem Individuum.)

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9304.
Schmelzpunkt: 37°—38° C.
Erstarrungspunkt: 26°—27° C.
Reichertsche Zahl: 2·5.
Verseifungszahl: 199·9.
Jodzahl: 57·8.
Säurezahl des frischen Fettes: 9·3.

Spez. Gew. der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9366.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 40°—41° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 36°—37° C.
Jodzahl der Fettsäuren: 58·8.
Verseifungszahl der Fettsäuren: 203·8.
Acetylzahl der Fettsäuren: 19·5.

Es ist ein schmutzig graugelbes, körniges Fett, etwas fester wie Schweinefett und ähnlich dem der Hauskatze.

24. Iltisfett.[1])

(Von einem Individuum.)

Jodzahl: 62·8.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 34°—40° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 26°—27° C.
Jodzahl der Fettsäuren: 60·6.

Ganz flüssiges, schmutziggelbes Fett mit grünlicher Fluorescenz.

---

[1]) Amthor u. Zink, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 1.

25. Edelmarderfett.[1])

(Von drei Individuen.)

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9345.
Schmelzpunkt: 33°—40° C.
Erstarrungspunkt: 24°—27° C.
Hehnersche Zahl: 93.
Reichertsche Zahl: 1·1.
Verseifungszahl: 204.
Jodzahl: 70·2.
Säurezahl des frischen Fettes: 11·9 und 13·4.

Schmelzpunkt der Fettsäuren: 39°—43° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 35°—37° C.
Jodzahl der Fettsäuren: 53.

Bräunlichgelbes, ziemlich weiches Fett.

26. Hasenfett.[2])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9288—0·9397.
Schmelzpunkt: 35°—40° C.
Erstarrungspunkt: 17°—23° C.
Hehnersche Zahl: 95·2.
Reichertsche Zahl: 0·74—2·4.
Verseifungszahl: 198·3—205·8.
Jodzahl: 81·1—119·1.

Spez. Gew. der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9361.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 44°—47° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 36°—40° C.
Verseifungszahl der Fettsäuren: 209.
Jodzahl der Fettsäuren: 88·4—97·9.
Acetylzahl der Fettsäuren: 34·8.

Es ist ein weiß bis orangegelb gefärbtes Fett, welches beim Stehen ein dickes Öl abscheidet, einen eigentümlichen Geruch und milden Geschmack besitzt und am Lichte verblaßt.

In dünner Schichte auf eine Glasplatte gestrichen trocknet es schon nach 8 Tagen zu einer ziemlich festen Haut ein. Die nach 38tägigem Trocknen bestimmte Jodzahl des Fettes wurde von Amthor und Zink zu 19·4 gefunden.

Die Säurezahl des frischen Fettes wurde von Amthor und Zink zu 1·39—3·60, die eines 6 Monate alten Fettes zu 8 gefunden.

[1]) Amthor u. Zink, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 1.
[2]) Amthor u. Zink, ibid. 1897. 1; siehe auch Drumel, Bull. de l'Assoc. belge des Chim. 1896. 10.

27. Hauskaninchenfett.[1])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9342.
Schmelzpunkt: 40°—42° C.
Erstarrungspunkt: 22°—24° C.
Reichertsche Zahl: 2·8.
Verseifungszahl: 202·6.
Jodzahl: 69·6.
Säurezahl des frischen Fettes: 6·2.

Spez. Gew. der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9264.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 44°—46° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 37°—39° C.
Verseifungszahl der Fettsäuren: 218·1.
Jodzahl der Fettsäuren: 64·4.
Acetylzahl der Fettsäuren: 31.

Es ist ein ziemlich festes, körniges, weißes Fett mit schwachem Stich ins Rötliche, das mit der Zeit bleicht.

28. Wildkaninchenfett.[1])

(Von einer Anzahl von Individuen.)

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·9345—0·9435.
Schmelzpunkt: 35°—38° C.
Erstarrungspunkt: 17°—22° C.
Reichertsche Zahl: 0·7.
Verseifungszahl: 198·3—200·3.
Jodzahl: 96·9—102·8.
Säurezahl des frischen Fettes: 4·7—9·7.

Spez. Gew. der Fettsäuren bei 15° C.: 0·9426.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 39°—41° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 35°—36° C.
Verseifungszahl der Fettsäuren: 209·5.
Jodzahl der Fettsäuren: 101·1.
Acetylzahl der Fettsäuren: 41·7.

Es ist ein schmutziggelbes, sehr weiches Fett, welches beim Stehen, ähnlich wie das Hasenfett, ein dickes, gelbes Öl abscheidet.

In dünner Schichte auf eine Glasplatte ausgestrichen, trocknete es schon nach 7 Tagen zu einer ziemlich festen Haut ein, die nach weiteren 6 Tagen ganz fest war. Das Wildkaninchenfett ist also ein trocknendes Fett und unterscheidet sich durch diese Eigenschaft in charakteristischer Weise vom Fette des zahmen Kaninchens. Die nach 50tägigem Trocknen des Fettes bestimmte Jodzahl war 26.

[1]) Amthor u. Zink, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 1.

29. Dachsfett.[1])

	Frisches Fett	8—10 Jahre altes Fett
Spez. Gew. bei 15° C.:	0·9226	0·9331
Schmelzpunkt:	30°—35° C.	35°—38° C.
Erstarrungspunkt:	17°—19° C.	16°—18° C.
Hehnersche Zahl:	96	—
Reichertsche Zahl:	0·36	0·81
Verseifungszahl:	193·1	202·3
Jodzahl:	71·3	75·1
Spez. Gew. d. Fettsäuren bei 15° C.:	0·9230	0·9457
Schmelzpunkt der Fettsäuren:	34°—36° C.	35°—37° C.
Erstarrungspunkt d. Fettsäuren:	28°—30° C.	30°—31° C.
Verseifungszahl der Fettsäuren:	193·7	207·1
Jodzahl der Fettsäuren:	73	61·9
Acetylzahl der Fettsäuren:	13·1	32·6

Es stellt ein hell zitronengelbes, weiches Fett dar, welches sich mit der Zeit in einen festen und einen flüssigen Anteil scheidet.

Amthor und Zink fanden die Säurezahl eines frischen Fettes zu 5·3, die eines $1^1/_2$ Jahre alten Fettes zu 7·2 und die eines 8—10 Jahre alten Fettes zu 4·5

30. Kamelfett.

Henriques und Hansen[2]) haben das Fett von verschiedenen Körperstellen des Kameles untersucht und folgende Jodzahlen und Erstarrungspunkte gefunden:

	Jodzahl	Erstarrungspunkt
Hautfett	38·7	34·5° C.
Omentfett . . .	36·5	35·0° C.

31. Menschenfett.[3])

Graisse d'homme. — Human fat.

Spez. Gew. bei 25° C. (bez. auf Wasser von 25° C.): 0·9033.
Schmelzpunkt: 17·5° C.
Erstarrungspunkt: 15° C.
Reichertsche Zahl: 0·3.
Verseifungszahl: 195.
Jodzahl: 61·5
Jodzahl der flüssigen Fettsäuren: 92·1.

---

[1]) Amthor u. Zink, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1897. 1.
[2]) Skandinavisches Archiv für Physiologie, 11. Bd. 1900.
[3]) Mitchell, The Analyst 1896. 172; Erben, Zeitschr. f. phys. Chem. 1900. 30. 436.

Das Fett des erwachsenen Menschen ist weich und höchstens schwach gelblich gefärbt und besteht nach Jaeckle[1]) aus den einfachen Glyceriden der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Niedrige Fettsäuren finden sich nur in Spuren. Die chemische Zusammensetzung ist sehr weitgehenden, individuellen Schwankungen unterworfen. In den ersten Lebensmonaten des Kindes zeigt das Fett beispielsweise gegenüber dem Fette des Erwachsenen einen viel höheren Gehalt an niedrigen Fettsäuren und einen geringeren Gehalt an Ölsäure (Jaeckle). Das menschliche Chylusfett besteht aus den Glyceriden der Ölsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure. Es soll auch Oxystearinsäure enthalten(?).

Eine von Erben untersuchte Probe von Menschenfett enthielt 1·68 % freier Fettsäuren auf Ölsäure berechnet, 0·56 % Lecithin und 1·72 % Cholesterin.

III. Pflanzenwachse.

1. Carnaubawachs.

Cearawachs. — Cire de Carnauba. — Carnauba wax.

Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Säurezahl	Verseifungszahl	Ätherzahl	Jodzahl	Kritische Lösungstemperatur nach Crismer
Bei 15° C.: 0·999 (Maskelyne), 0·990 (Husemann u. Hilger), 0·990 (Marpmann). Bei 90° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8500 (Allen). Bei 98° C. (bezogen auf Wasser von 15·5° C.): 0·8422 (Allen).	84·1° C. (Mills u. Akitt) 85° C. (Allen) 84° C. (Wiesner) 83°—83·5° C. (Stürcke) Frisch gereinigt: 85° bis 86° C., alt: 90° bis 91° C. (Schädler) 85° C. (Marpmann)	Frisch gereinigt: 80° bis 81° C., alt: 86° bis 87° C. (Schädler)	4 (v. Hübl) 4—8 (Allen) 6·5 (Ulzer)	93·1 (Becker) 79 (v. Hübl) 94·5—95 (Valenta) 80—84 (Allen) 86·5 (Ulzer)	75 (v. Hübl) 76 (Allen) 80 (Ulzer)	10·1 (Ulzer)	154° bis 154·5° C.

[1]) Ztschr. f. physiol. Chemie. 1902. 51.

Das Carnaubawachs scheidet sich an der Oberfläche der Blätter der in Brasilien einheimischen Wachspalme, Corypha cerifera Linn. (Copernica cerifera Mart.), aus. Das rohe Wachs ist schmutzig grünlich oder gelblich, sehr hart und brüchig und läßt sich zu Pulver zerreiben. Es löst sich in Äther und in kochendem Alkohol vollständig auf, die Lösungen erstarren beim Erkalten unter Abscheidung einer bei 105° C. schmelzenden, kristallinischen Masse, beim Verbrennen hinterläßt es ca. 0·43% Asche.

Das Carnaubawachs besteht vornehmlich aus Cerotinsäure-Myricylester, etwas freier Cerotinsäure[1]) und Myricylalkohol, welcher dem Wachs durch kalten Alkohol entzogen werden kann. Daneben enthält es nach Stürcke[2]) einen bei 59° C. schmelzenden Kohlenwasserstoff, einen Alkohol $C_{27}H_{56}O$, einen zweisäurigen Alkohol $C_{25}H_{52}O_2$, die Carnaubasäure $C_{24}H_{48}O_2$ und eine Oxysäure $C_{21}H_{42}O_3$ oder deren Lakton.

Es läßt sich auch mit alkoholischer Kalilauge nur sehr schwer verseifen; dies dürfte der Grund der geringen Übereinstimmung sein, welche die oben angeführten Verseifungszahlen zeigen.

Nach Allen und Thomson sind 54·87% des Carnaubawachses nicht verseifbar, nach Stürcke 55%.

Es wird zur Kerzen- und Wachsfirnisfabrikation verwendet.

Valenta[3]) hat die Schmelzpunkte von Mischungen von Carnaubawachs mit Stearinsäure, Ceresin und Paraffin bestimmt:

Der Zusatz von Carnaubawachs vom Schmelzpunkte 85° C. beträgt in Prozenten	Mischungen von Carnaubawachs mit		
	Stearinsäure vom Schmelzpunkte 58·5° C.	Ceresin vom Schmelzpunkte 72·7° C.	Paraffin vom Schmelzpunkte 60·18° C.
	°C.	°C.	°C.
5	69·75	79·10	73·90
10	73·75	80·56	79·20
15	74·55	81·60	81·10
20	75·20	82·53	81·50
25	75·80	82·95	81·70

Somit erhöht ein Zusatz von 5% Carnaubawachs zu einer der genannten Substanzen deren Schmelzpunkt sehr bedeutend, weitere Zusätze weniger; die Mischungen sind glänzender und fester.

[1]) Stürcke bestreitet die Anwesenheit freier Cerotinsäure, doch spricht die Säurezahl für deren Vorkommen im Carnaubawachs.

[2]) Liebigs Annalen 223. 283.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 257.

2. Pisangwachs.[1])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·903—0·970.
Schmelzpunkt: 79°—81° C.
Säurezahl: 2—3.
Verseifungszahl: 109.

Dieses aus den Blättern einer Musaart gewonnene Wachs ist weiß, von kristallinischer Struktur, in siedendem Alkohol wenig, in siedendem Terpentinöl, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff jedoch leicht löslich.

Bei der trockenen Destillation liefert es einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{34}$ und eine von der Cerotinsäure verschiedene Säure $C_{27}H_{54}O_2$ vom Schmelzpunkt 58° C. Greshoff und Sack haben aus diesem Wachse die Pisangcerylsäure $C_{24}H_{48}O_2$ vom Schmelzpunkt 71° C. und den Pisangcerylalkohol $C_{31}H_{28}O$ vom Schmelzpunkt 78° C. isoliert.

3. Godangwachs.[1])

Spez. Gew. bei 15° C.: 1·015.

Es stammt von Ficus cerifiua und bildet außen braune, innen gelbliche Stücke. Das durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol, in welchem es bei dauerndem Kochen zum größten Teile löslich ist, umkristallisierte Wachs schmilzt bei 61° C.

Greshoff und Sack haben aus diesem Wachse die Ficocerylsäure von der Formel $C_{13}H_{26}O_2$ und dem Schmelzpunkt 57° C. und den Ficocerylalkohol $C_{17}H_{28}O$ vom Schmelzpunkt 198° C. isoliert.

Bei der trockenen Destillation des Wachses wurde neben Essigsäure, Propionsäure und Wasser eine ölige Flüssigkeit erhalten, welche einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{28}$, eine bei 55° C. schmelzende Säure $C_{12}H_{24}O_2$ und einen bei 51° C. schmelzenden Alkohol $C_{44}H_{88}O$ enthielt.

4. Okubawachs.[2])

Spez. Gew. bei 15° C.: 0·920.
Schmelzpunkt: 40° C.

Es stammt aus den Nüssen der Früchte des in Brasilien einheimischen Okubastrauches. Die Nüsse werden zerquetscht und mit Wasser ausgekocht, wobei das Wachs schmilzt und an die

---

[1]) Greshoff u. Sack, Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1901. 20. 65; Chem.-Ztg. Rep. 1901. 177.

[2]) Organ für den Öl- u. Fetthandel 1901. No. 35; Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 213.

Oberfläche steigt. Die Samen liefern ca. 20 % des weißen zur Herstellung von Kerzen geeigneten, dem Bienenwachse ähnlich aussehenden Wachses.

Dieses Wachs scheint kein reines Wachs, sondern ein Gemenge von Wachs, Fett und einem Harz zu sein.

In kaltem Alkohol ist es schwer, in siedendem Alkohol und Äther hingegen leicht löslich.

5. Schellackwachs.[1])

Aus Körnerlack im Laboratorium hergestelltes Wachs:	Technisches Schellackwachs:
Schmelzpunkt: 59°—60° C.	Säurezahl: 2—4.
Verseifungszahl: 57·6.	Verseifungszahl: 126·4.
Acetylzahl: 57·4.	Acetylzahl: 5·4.
	Jodzahl: 32·8.

Das im Laboratorium aus Körnerlack hergestellte, gelbgrau gefärbte Wachs wurde in der Weise erhalten, daß der Körnerlack mit verdünnter Sodalösung gekocht wurde, wobei sich das Schellackwachs, dessen Ausbeute 0·5—1 % vom Körnerlack betrug, an der Oberfläche sammelte. An Wachsalkoholen wurden in dieser Probe Cerylalkohol und Myricylalkohol nachgewiesen. Das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren, welche ein schmieriges Aussehen zeigten, wurde zu 278 gefunden.

Die Fettsäuren dürften aus Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure bestehen. Der Acetylverseifungszahl 115 und der Verseifungszahl 57·6 nach konnte der Gehalt an freien Wachsalkoholen auf ca. 50 % geschätzt werden.

Das technische Schellackwachs besaß, wie die oben angegebenen Konstanten des gereinigten Wachses zeigen, eine total andere Zusammensetzung. Dasselbe enthielt gleichfalls an Wachsalkoholen Cerylalkohol und Myricylalkohol, aber, wie die kleine Acetylzahl zeigte, nur äußerst wenig in freiem Zustande. Die Säure dieses Wachses war hart, spröde und schwerer als Wasser. Sie war dem Kolophonium sehr ähnlich, dessen Säurezahl 146 sie auch besaß.

Dieses Wachs konnte sohin als ein „Harzwachs“ bezeichnet werden. Der wahrscheinliche Erklärungsgrund der eigentümlichen Zusammensetzung dieses Wachses dürfte vielleicht der sein, daß der Schellack mit Kolophonium zusammengeschmolzen wurde, wobei sich dieser interessante Körper bildete.

---

[1]) Benedikt u. Ulzer, Monatshefte f. Chem. 1888. 579.

IV. Tierwachse.

1. Wollfett.

Wollschweißfett. — Suint. — Wool fat, wool grease.

Das Wollfett steht in seinen Eigenschaften, insbesondere infolge des Umstandes, daß es hauptsächlich aus Estern höherer Fettalkohole besteht, den Wachsen so nahe, daß es in die Gruppe der Tierwachse eingereiht wurde. Es wird entweder durch Waschen der Schafwolle mit Seifenlösungen oder Alkalikarbonatlösungen oder durch Extraktion derselben mit flüchtigen Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff, Petroläther etc.) gewonnen. Es stellt im rohen Zustande eine schmierige, unangenehm riechende, gelbe oder braune Masse dar, welche sich nur äußerst schwierig vollständig verseifen läßt und aus einem Gemisch von freien Fettsäuren, wachsähnlichen Estern und unverseifbaren Bestandteilen besteht. Das durch Waschen mit Seifenlösungen gewonnene Wollfett enthält außerdem noch die Bestandteile der Seife.

Die Zusammensetzung des Wollfettes ist immer noch nicht völlig aufgeklärt. Es enthält neben Cholesterin, Isocholesterin und Cerylalkohol, welche die Hauptmenge des unverseifbaren Anteiles ausmachen, nach Marchetti[1]) noch ca. 10% Lanolinalkohol ($C_{12}H_{24}O$), und nach Darmstaedter und Lifschütz[2]) einen Carnaubylalkohol genannten Alkohol $C_{24}H_{50}O$ (welcher durch Oxydation in Carnaubasäure übergeführt wird). Außerdem soll das Wollfett nach denselben Autoren ein hydratisiertes Cholesterin und drei weitere, noch nicht näher untersuchte Alkohole enthalten. Das „Weichfett", welches ca. 85—90% des Wollfettes ausmacht, enthält nach Darmstaedter und Lifschütz[3]) ca. 55 bis 60% der erwähnten Alkohole. V. Cochenhausen[4]) hat versucht, zur Eruierung der gesättigten, einwertigen Alkohole im Wollfette und zu ihrer Trennung von den ungesättigten Alkoholen die Schwefelsäureverbindungen der Alkohole darzustellen. Er fand auf diese Weise 4% gesättigter Alkohole im Wollfette, von welchen ein Teil Cerylalkohol ist. Die größere Menge der Alkohole ist ungesättigter Natur. An Fettsäuren finden sich der Hauptmasse nach in Form von Estern im Wollfette nach G. de Sanctis[5]) vor-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 1895. 25. I. 22; siehe auch Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1896. 19.

[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1896. 2898.

[3]) ibid. 1898. 97.

[4]) Dinglers Polyt. Journ. 1897. 303.

[5]) Gazz. chim. ital. 1894. 24. 14.

nehmlich Palmitinsäure und Cerotinsäure, wenig Capronsäure und Ölsäure und sehr geringe Mengen von Stearinsäure, Isovaleriansäure und Buttersäure und nach Darmstaedter und Lifschütz[1]) auch Myristinsäure und Carnaubasäure, ferner eine Dioxyfettsäure $C_{30}H_{60}O_4$, die Lanocerinsäure $C_{30}H_{60}O_4$ und eine Säure $C_{16}H_{32}O_3$, die Lanopalminsäure genannt wurde. Lewkowitsch[2]) hat ferner im Wollfett die Gegenwart von Laktonen konstatiert. Außerdem enthält es eine kleine Menge Kalisalze niedriger Fettsäuren. Die von Bornträger[3]) in den Wollfettsäuren vermutete Gegenwart von Margarinsäure ist, wie auch Fahrion[4]) erwähnt, höchst zweifelhaft.

Die Gesamtmenge der Fettsäuren des Weichfettes vom Wollfette beträgt ca. 40—45 %. Die Angabe Bornträgers, daß das Wollfett 62·3 % Ölsäure enthalte, ist als unrichtig zu bezeichnen.

Glycerin konnte von G. de Sanctis, Benedikt und anderen im Wollfett nicht nachgewiesen werden.

Die Gegenwart von stickstoffhaltigen Körpern, welche Lidoff[5]) im Wollfette nachgewiesen zu haben glaubte, wurde von Darmstaedter und Lifschütz in Abrede gestellt.

Nach der Behandlung von Wollfett mit Alkali in der Kälte fand Henriques[6]) im unverseiften Anteile die Gegenwart eines gegen Bisulfit reagierenden Körpers aldehydartiger Natur.

Die Konstanten des rohen Wollfettes sind in der folgenden Tabelle (S. 895) zusammengestellt.

Das Wollfett ist sehr schwierig völlig verseifbar. Die von Herbig in der nachstehenden Tabelle gegebenen Verseifungszahlen wurden durch einstündiges Kochen der Probe mit $^1/_2$-alkoholischer Kalilauge auf dem Drahtnetze über freier Flamme ermittelt.

Anstatt der Verseifungszahlen wurden von Ulzer und Seidel die Gesamtsäurezahlen (siehe Untersuchung des Wollfettes, ferner unter „Bienenwachs") ermittelt, weil nach den Erfahrungen der Genannten die auf gewöhnliche Weise und auch die nach Herbig und v. Cochenhausen unter Druck bestimmten Verseifungszahlen keine genügende Übereinstimmung zeigten.

---

1) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1896. 618. 1474. u. 2890.
2) Chem.-Ztg. Rep. 1896. 65.
3) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1900. 39. 505.
4) Chem.-Ztg. 1900. 978.
5) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 29. 214 u. 308; der Stickstoffgehalt des Wollfettes wurde von Lidoff zu 1·5—3 % angegeben.
6) Zeitschr. f. ang. Chem. 1897. 366 u. 398.

Konstanten des rohen Wollfettes.

Reichert-Meißlsche Zahl	Säurezahl	Verseifungszahl	Gesamtsäurezahl[1])	Jodzahl	Unverseifbarer Anteil
Südamerikanisches Wollfett 9·9 Australisch. 6·7 (Ulzer u. Seidel)	Wollfett aus Neuseeland 14·29 Australisches 15·48 Südamerikanisches 13·22 Russisches 13·90 (Herbig)	98·3 (Allen) Wollfett aus Neuseeland 106—108·8 Australisches 102·5—103·5 Südamerikanisches 88·2—91·38 Russisches 77·8—78·3 (Herbig)	Südamerikanisches 96·7 Australisches 101·0[2]) (Ulzer u. Seidel) 114·8—121·2 (v. Cochenhausen)	Südamerikanisches 21·1 Australisch. 20·2 (Ulzer u. Seidel)	Wollfett aus Neuseeland 43·6—43·9 % Südamerikanisches 43·1–43·6 % Russisches 38·7—39·1 % (Herbig)

Die Reinigung des Wollfettes wird in der norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen wie folgt vorgenommen:

Das von den Waschmaschinen ablaufende Waschwasser wird von Ton, Sand, Wollfasern etc. befreit und mit saurer Chlorcalciumlösung gefällt. Der sich ausscheidende „Suinter“ besteht aus Schmutzbestandteilen der Wolle, Erdalkaliseifen und unverseiftem Fett. Er wird geschlämmt. Die spezifisch leichteren Anteile, welche zugleich die niedriger schmelzenden sind, werden erst vom Wasser weggeführt, während die Erdalkaliseifen und ein Teil des Wollwachses zurückbleiben.

Ein Verfahren zur Verarbeitung des Wollfettes unter Verwendung von alkoholischem Kali oder alkoholischem Ammoniak auf Fettsäuren und Seifen einerseits und Fettalkohole beziehungsweise „Lanoglycerin“ andererseits wurde von C. Schmidt[3]) patentiert.

Nach Jaffé und Darmstaedter[4]) kann das Wollfett durch Auflösen in Fuselöl und Abkühlen der Lösung in mehrere Bestandteile zerlegt werden. Durch das Abkühlen scheiden sich

[1]) Siehe unter Bienenwachs.
[2]) Ulzer u. Seidel, Zeitschr. f. ang. Chem. 1896. 349.
[3]) D. R.-P. No. 99502 u. Zus.-Pat. D. R.-P. No. 107732.
[4]) D. R.-P. No. 76613 vom 23. Juni 1892.

die härteren, wachsartigen Bestandteile ab, während die weniger harten Bestandteile in Lösung bleiben.

Nach Ekenberg und Monten[1]) (D. R. P. 81552) wird das Wollfett in drei Bestandteile mit verschiedenem Schmelzpunkte zerlegt, indem man das geschmolzene Fett bis auf 35° C. abkühlen läßt und bei dieser Temperatur preßt und zentrifugiert. Derselbe Vorgang wird bei 40°—45° C. wiederholt.

Hierbei wird ein bei 25°—29° C. schmelzender Anteil (Cholaïn), ein bei 37°—38° C. schmelzender Anteil (Cholepalmin) und eine wachsähnliche, weiße oder wenig gefärbte Masse (Cholecerin) vom Schmelzpunkte 49°—55° C. erhalten.

Die erste Partie kann als Schmiermaterial, die zweite in der Kerzen- und Seifenfabrikation und die dritte als Wachssurrogat Verwendung finden.

Ein großer Teil des Wollfettes wird gereinigt, ein großer Teil mit überhitztem Wasserdampf destilliert und zur Herstellung des „destillierten Wollfettes“ verwendet.

Das Wollfett findet in ausgedehntem Maßstabe zur Fabrikation von Lederfetten Verwendung.

Gereinigtes Wollfett.

Lanolinum anhydricum Liebreich. — Adeps lanae. — Lanesin. — Aguine.

Neben den obenerwähnten Methoden zur Reinigung des Wollfettes sei noch die durch das deutsche Reichspatent 22516 vom 20. Oktober 1882 und das deutsche Reichspatent 38444 vom 17. November 1885 geschützte Methode beschrieben.

Nach den genannten Patenten werden die Wollwaschwässer, welche als eine natürliche Emulsion des Rohlanolins bezeichnet werden können, und ebenso aus käuflichem Wollfett hergestellte Emulsionen, nachdem man eventuell die gelösten Seifen durch Salze der alkalischen Erden gefällt hat, durch Zentrifugieren in eine rahmartige und eine wäßrige Schicht getrennt. Die erstere wird durch Erwärmen in wasserfreies Fett und Wasser geschieden, die Fettschichte wiederholt gewaschen und das Rohlanolin mit siedendem Aceton extrahiert. Durch Abdestillieren der Lösung gewinnt man das säurefreie Wollfett, welches durch Zusammenkneten mit Wasser das Lanolin ergibt.

Das Verfahren ist vielfach abgeändert worden.

Das käufliche Lanolin ist gereinigtes Wollfett, welches einen Wassergehalt von 20—25 % besitzt.

Das gereinigte Wollfett stellt eine lichtgelbe, durchscheinende

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895. 396.

Masse von schwachem, nicht unangenehmem Geruche und salbenartiger Konsistenz vor, welche nicht ranzig wird. Es ist nur wenig löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Äther und kann sehr bedeutende Wassermengen aufnehmen und damit haltbare Emulsionen bilden. Es ist gleichfalls schwierig vollständig verseifbar.

Die physikalischen und chemischen Konstanten von gereinigtem Wollfett sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Säurezahl	Hehnersche Zahl	Reichertsche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylverseifungszahl
Bei 15° C.: 0·973 (Schädler). Bei 50° C.: Russisches 0·912 (Lomidse).[1] Bei 98·5° C. (Wasser von 15·5° C.=1): 0·9017 (Allen).	36° bis 41° C. (Benedikt) 39° bis 42·5° C. (Stöckhardt) Russisches 40° bis 41·5° C. (Lomidse)[1]	Russisches 38° bis 39·8° C. (Lomidse)[1]	0·54 (Benedikt) Russisches 4·31 (Lomidse)[1] 0·8—1·33 (Ulzer)	Russisches 91·4 (Lomidse)[1]	Russisches 6·16 (?) (Lomidse)[1]	98·3 (Allen) Russisches 127 (Lomidse)[1] 105 (Ulzer)	10·6—11·8 (Ulzer) Russisches 15 (Lomidse)[1]	108·7 bis 122·5 (Ulzer)

Benedikt hat eine Probe von Adeps lanae analysiert und folgende Resultate gefunden:

Wassergehalt	9·91 %
Asche	0·017 „
Freie Fettsäuren auf Ölsäure berechnet .	0·27 „
Glycerin	0·0 „
Schmelzpunkt	36°—41° C.

Der Wassergehalt in einer Probe von Lanolinum anhydricum wurde von Ulzer zu 0·39 %, derjenige in einer Probe von Adeps lanae zu 0·76 % gefunden.

Die Konsistenz einer Probe von Lanolinum anhydricum und einer Probe von Adeps lanae wurde von Ulzer vergleichsweise mit Hilfe des Leglerschen Apparates bestimmt, wobei sich das Verhältnis 3 : 1 ergab.

[1]) Famaz. Journ. 1901. 40. 487; Chem.-Ztg. Rep. 1902. 43; die von Lomidse untersuchte Probe enthielt 26·68 % Wasser und 0·078 % Asche und zeigte bei 48°—52° C. eine Rechtsdrehung der Polarisationsebene von 8·8°.

Lanolin ist weiß oder schwach gelblich, hat salbenartige Konsistenz und schwachen Geruch. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade schmilzt es und scheidet sich in Wollfett und Wasser. Es hat die Eigenschaft, sich mit weiter zugesetztem Wasser durch Zusammenkneten vermischen zu lassen, ohne seine salbenartige Konsistenz zu verlieren. Dieterich[1]) hat die „Wasseraufnahmefähigkeit“ des Lanolins und einiger anderer Fette und Fettmischungen in der Weise ermittelt, daß er je 100 g derselben bei 15° C. so lange mit Wasser versetzte, als die Mischung noch homogen blieb.

In dieser Weise behandelt, nimmt Lanolin 105% Wasser auf. Die höchste Wasseraufnahmefähigkeit hat ein Gemisch von 80 Teilen Lanolin. anhydr. und 20 Teilen Olivenöl (320% Wasser). Große Mengen Wasser werden ferner von einer Mischung aus 20 Teilen weißem Wachs und 80 Teilen Ölsäure (228%) und von Butterfett (165%) aufgenommen, während Schweinefett nur 15%, Paraffinsalbe nur 4% Wasser aufnimmt. Zusätze von Bienenwachs erhöhen die Wasseraufnahmefähigkeit der Fette.

Gereinigtes Wollfett und Lanolin zeigen die Cholesterinreaktionen (S. 49).

Lanolin bildet eine ausgezeichnete Salbengrundlage, weil es nicht ranzig wird, sich mit viel Wasser und allen Medikamenten gut mischen läßt und besser als alle anderen Fette von der Haut aufgenommen wird.

Untersuchung des Wollfettes.

Wasserbestimmung. Zu derselben werden von Wollfett 10 g bei 100°—110° C. bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Bei Lanolin, bei welchem die Wasserbestimmung nicht mehr als 30% ergeben darf, werden 10 g der Probe zuerst unter mehrmaligem Zusatz kleiner Mengen Alkohol auf dem Wasserbade und dann bei 100°—110° C. im Luftbade getrocknet.

Die Asche, welche in gewöhnlicher Weise bestimmt wird, betrug bei einer Probe von Lanolinum Liebreich nach Dieterich 0·05% und Lomidse fand in einer russischen Probe Lanolin 0·078% Asche.

Der Gehalt an freier Säure wird durch Titration der ätherischen Lösung von 10 g Lanolin mit alkoholischer Zehntel-Normallauge bestimmt. Die Säurezahl soll nicht zu hoch sein und nach B. Fischer 2·8 nicht übersteigen. Ulzer fand die Säurezahl einer Probe von Lanolinum anhydricum zu 0·80, diejenige einer

[1]) Helfenbergers Annalen 1889.

Probe von Adeps lanae zu 1·33, Benedikt gibt für eine Probe von Adeps lanae die Säurezahl 0·54 und Lomidse fand für eine russische Lanolinprobe eine Säurezahl 4·31.

Zur Bestimmung des unverseifbaren Anteiles verfährt Herbig[1]) wie folgt:

Eine gewogene Menge der Probe wird mit alkoholischer Kalilauge verseift, mit Chlorcalciumlösung versetzt (wobei nur ein geringer Überschuß der Chlorcalciumlösung zu verwenden ist), verdünnt, filtriert, der Niederschlag mit sehr verdünntem Alkohol gewaschen, bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum getrocknet und mit Aceton extrahiert.

Nach dem Abdestillieren des Acetons wird der Rückstand bei 105° C. getrocknet und gewogen.

Den Gehalt an festen Alkoholen hat Kleinschmidt in einer Probe Lanolin zu 53·7, in Lanolin. puriss. zu 41·9 gefunden.

Der schweren Verseifbarkeit des Wollfettes wegen haben Ulzer und Seidel anstatt der Bestimmung der Verseifungszahl die Bestimmung der Gesamtsäurezahl nach Benedikt und Mangold[2]) vorgeschlagen.

Unter „Gesamtsäurezahl" versteht man diejenige Menge von Kalihydrat in Zehntelprozenten, welche jene Mischung aus Fettsäuren und Fettalkoholen zur Neutralisation bedarf, die man erhält, wenn das Wollfett verseift, und die Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt wird.

Zur Bestimmung der „Gesamtsäurezahl" werden zweckmäßig 20 g Kalihydrat in einer halbkugeligen Porzellanschale von 350 bis 500 ccm Inhalt in 20 ccm Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, in dieselbe 20 g des am Wasserbade geschmolzenen Wollfettes eingerührt, etwa eine Minute unter sehr gutem Umrühren gekocht, hierauf die Schale auf dem Wasserbade weiter erhitzt und bis zum Entstehen eines dicken, gleichmäßigen Seifenbreies weiter gerührt und alsdann, um die Verseifung vollständig zu machen, die Schale noch durch zwei Stunden hindurch in einen Wasserdampftrockenschrank gestellt.

Die Seifenmasse wird hierauf durch dauerndes Kochen in etwa 250 ccm Wasser (unter fortwährendem Ersatz des verdampfenden Wassers) gelöst und mit 40 ccm vorher mit Wasser etwas verdünnter Salzsäure angesäuert. Nachdem die obenauf schwimmende Fettschichte klar geworden ist, wird sie erstarren gelassen, abgehoben, mit Wasser ausgekocht, und das Aus-

[1]) Dinglers Polyt. Journal 1895. 297. 135 u. 160; ibid. 1896. 301. 114.
[2]) Chem.-Ztg. 1891. 15.

kochen mit Wasser noch so lange wiederholt, bis die wäßrige Schichte keine saure Reaktion mehr zeigt. Der alsdann abgehobene mit Fließpapier getrocknete Fettkuchen wird im Dampftrockenschrank völlig getrocknet, und von demselben die Säurezahl bestimmt.

Die Gegenwart von Neutralfett wird sich in Wollfett durch eine erhöhte Verseifungszahl und Gesamtsäurezahl und durch die Glycerinbestimmung ermitteln lassen. Kohlenwasserstoffe (wie z. B. Paraffin) erniedrigen die Verseifungszahl und die Gesamtsäurezahl. Außerdem können sie nach den auf S. 269 ff. angegebenen Methoden nachgewiesen werden.

Destilliertes Wollfett.

Das durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf aus Wollfett erhaltene „destillierte Wollfett" besteht hauptsächlich aus freien Fettsäuren, enthält jedoch außerdem noch Cholesterine und Cholesterinester und Kohlenwasserstoffe.

Nach Lewkowitsch[1]) werden bei der Destillation die Ester in freie Säuren und Kohlenwasserstoffe gespalten. Das destillierte Wollfett kann durch Abkühlen und Kristallisieren analog den destillierten Fettsäuren aus Talg, Palmöl etc. in einen flüssigen und festen Anteil getrennt werden, von denen der erstere als Schmälzöl, der letztere in der Kerzen- und Seifenfabrikation Verwendung findet.

Der feste, dem „Stearin" ähnliche Anteil des destillierten Wollfettes zeigt starke Cholesterinreaktion und besitzt eine verhältnismäßig hohe Jodzahl.

v. Hübl fand für ein derartiges Produkt die folgenden, physikalischen und chemischen Konstanten:

Schmelzpunkt: 42·1 C.
Erstarrungspunkt: 40° C.
Verseifungszahl: 169·8.
Jodzahl: 36·0.
Schmelzpunkt der Fettsäuren: 41·8° C.
Erstarrungspunkt der Fettsäuren: 40° C.
Hurst fand in 3 Proben
das spez. Gew. bei 15·5° C.: 0·9044—0·9193,
den Schmelzpunkt: 48°—57° C.,
den Erstarrungspunkt: 45°—53·5° C.
und den Gehalt an freien Fettsäuren (auf Stearinsäure berechnet) zu 72·13—88·6%.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1889. 90.

Die Untersuchung des destillierten Wollfettes, des „Wollöles" und des „Wollstearines" hat sich auf die Bestimmung der freien Fettsäuren, der Ester und des aus Kohlenwasserstoffen und Cholesterinen bestehenden, unverseifbaren Rückstandes zu erstrecken.

Über das Verhältnis des Gehaltes an freien Fettsäuren und Estern gibt die Säurezahl und die Verseifungszahl respektive die Ätherzahl Aufschluß.

2. Bienenwachs.

Cera citrina. — Cire d'abeilles, Cire jaune. — Beeswax.

Das rohe Wachs (gelbe Wachs) ist in der Regel gelblich bis gelb gefärbt, jedoch kommen auch Wachssorten von meist außereuropäischem Ursprunge in den Handel, welche eine grünliche, rötliche oder braune Farbe zeigen. Es besitzt den angenehmen Geruch des Honigs und ist nahezu geschmacklos. Bei niedriger Temperatur ist es spröde, sein Bruch ist feinkörnig. Durch mehrmaliges Umschmelzen mit Wasser gereinigt und in Form von Körnern, Fäden oder Bändern an der Sonne gebleicht, liefert es das weiße Wachs. Dieses ist rein weiß oder schwach gelblich gefärbt, geruch- und geschmacklos, an den Kanten durchscheinend, spröder und schöner als das gelbe Wachs. Sein Bruch ist glatt, nicht körnig. In der Praxis setzt man dem Wachs häufig vor dem Bleichen 3—5% Talg hinzu. Dieser Zusatz verhindert, daß das Wachs zu spröde wird, beschleunigt den Bleichprozeß und bewirkt, daß das Produkt ganz weiß wird. Ähnlich wirkt ein kleiner Zusatz von Terpentinöl. Man kann das Wachs auch mittels Tierkohle vollständig entfärben oder mit Kaliumpermanganat, Bichromat und Schwefelsäure oder mit Wasserstoffhyperoxyd bleichen (Buisine).

Wachs fühlt sich nicht fettig an; in geschmolzenem Zustande auf Papier gebracht, macht es einen bleibenden, durchscheinenden Fleck.

Gelbes Wachs enthält immer Pollenkörner, wodurch sein qualitativer Nachweis in Mischungen mit Hilfe des Mikroskopes leicht gelingt.

Wachs[1]) ist im wesentlichen ein Gemenge von roher Cerotinsäure und Myricin (Palmitinsäure-Myricyläther).

Neben Cerotinsäure findet sich noch Melissinsäure ($C_{30}H_{60}O_2$) im freien Zustande vor. Ebenso sind nach Schwalb dem Myricylalkohol ($C_{30}H_{62}O$) noch Cerylalkohol und ein zweiter Alkohol

---

[1]) Brodie, Liebigs Annalen 67. 180. 71. 144; Schalfejew, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9. 278. 1688; Nafzger, Liebigs Annalen 224. 225; Schwalb, ibid. 235. 106.

Bienenwachs.

Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Säurezahl	Verseifungszahl	Ätherzahl	Jodzahl	Refraktometeranzeige	Kritische Lösungstemperatur nach Crismer
Bei 15° C.: 0·959—0·975 (Hager), 0·965—0·969 (Wagner), 0·956—0·964, meist 0·958 bis 0·960 (Röttger). Gelbes Wachs: 0·962—0·966 (Dieterich), 0·962—0·963 (Hardy), 0·962—0·963 (Schädler). Weißes Wachs: 0·965—0·973 (Schädler), 0·964—0·968 (Dieterich). Bei 80° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): gelbes Wachs: 0·8356. Bei 98° C.: 0·8221. Differenz für 1° C.: 0·00075. Chemisch gebleichtes Wachs bei 98°—99° C.: 0·827, luftgebleichtes: 0·818 (Allen).	Gelbes Wachs 62°—62·5° C. (Wimmel) 64° C. (Lepage) 61·5°—62° C. (Payen) 63° C. (Allen) Weißes Wachs 63°—64° C. (Schädler) 61·8°—63·4° C. (Rüdorff) 65° C. (Barfoed) 69°—70° C. (?) (Lepage) Chemisch gebleichtes 63·5° C., luftgebleichtes 63·0° C. (Allen) 63°—65° C. (Dietze)	Gelbes Wachs 60·5° C. Chemisch gebleichtes 62° C., luftgebleichtes 61·5° C. (Allen) 61·5°—62·3° C. (Rüdorff)	20 (v. Hübl) Weißes Wachs 18·6, gelbes Wachs 16·8 bis 20·6 (Dieterich) 19·02—20·59 (Buisine) 19—21 (Röttger) 19—21 (Klebler) 18·6—21 (Ulzer) 18·3—23 (Dietze) 19—21 (Kayser)	97—107 (Becker) 95 (v. Hübl) Weißes Wachs 90·4—91·4, gelbes Wachs 87·8—96·2 (Dieterich) 92—97 (Röttger) Wachs von Mazagan und Tunis über 97 Wachs von Brasilien und Chile unter 93 (Dietze)	75 (v. Hübl) Weißes Wachs 71·8—72·8, gelbes Wachs 71·8—75·6 (Dieterich) 73—76 (Röttger) 73—76 (Klebler) 69·9—81·8 (Dietze) 73—76 (Kayser)	8·3—11 (Buisine) 8—11 (Klebler) Gelbes Wachs 8·7—10·7, weißes Wachs 4 (Dieterich) Gelbes Wachs 8—9 (Guyer)	In Zeiß' Butterrefraktometer bei 40° C.: 42 bis 46, meist 44 bis 45 (Marpmann), 42—45 (Funaro), 42—46 (Werder). Bei 62° C.: gelbes Wachs 29·5—30, weißes Wachs 28—28·5 (Kremel).	Weißes Wachs 125° bis 126° C., gelbes Wachs 129° bis 129·2° C.

beigemischt. Ferner sind noch geringe Mengen ungesättigter Fettsäuren und außerdem Kohlenwasserstoffe im Wachs enthalten, von welchen Schwalb das bei 60·5° C. schmelzende Heptacosan $C_{27}H_{56}$ und das bei 67° C. schmelzende Hentriacontan $C_{31}H_{64}$ isoliert hat.

Nach den gut übereinstimmenden Versuchen von v. Hübl und Hehner verhalten sich die Gehalte an freier Cerotinsäure und an Myricin wie 14:86.

Den Gehalt an Kohlenwasserstoffen fand Schwalb zu 5 bis 6%, A. und P. Buisine und auch Mangold dagegen zu 12·7 bis 14·5%. Ahrens und Hett[1]) in zwölf Proben zu 12·7—17·5% und der Verfasser in sechs Proben zu 13—16·6%. Die Kohlenwasserstoffe sind nach A. und P. Buisine, Mangold und dem Verfasser zum Teile ungesättigter Natur.

Kalter Alkohol nimmt aus dem Wachse nur eine äußerst geringe Menge der Cerotinsäure auf, kochender löst die gesamte Cerotinsäure und etwas Myricin. Lackmuspapier wird von der Lösung nur schwach gerötet, dagegen mit Alkali neutralisiertes Phenolphtaleïn sofort entfärbt. Beim Erkalten scheidet sich die Cerotinsäure nach einigem Stehen in dünnen Nadeln so vollständig ab, daß das Filtrat bei Zusatz von Wasser nicht trübe, sondern nur schwach opalisierend wird. Ähnlich wie Äthylalkohol verhält sich auch Methyalkohol.[2])

In warmem Äther ist das Bienenwachs leicht löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder teilweise aus.

An kohlensaures Natron oder verdünnte Alkalien gibt es nichts ab, von alkoholischer Kalilauge wird es verseift. Hierbei werden die Wachsalkohole und die Kohlenwasserstoffe abgeschieden. Die Summe derselben betrug bei 21 von Ahrens und Hett untersuchten Proben 48·55—53·01%. Bei der trockenen Destillation von Bienenwachs wird ein zumeist kristallinisch erstarrendes Destillat erhalten. Greshoff und Sack[3]) isolierten aus demselben einen bei 240°—250° C. übergehenden Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{30}$, einen festen Körper, welcher bei 63° C. schmilzt und die Formel $C_7H_{14}O_2$ besitzt, und einen ungesättigten bei 56° C. schmelzenden Körper.

Bienenwachs wird sehr häufig verfälscht und zwar sowohl mit gepulverten Mineralsubstanzen als auch mit Talg, Stearinsäure, Japanwachs, Carnaubawachs, Harz, Paraffin und Ceresin.

---

[1]) Zeitschr. f. öff. Chem. 1899. 91.

[2]) Marie, Chem.-Ztg. Rep. 1895. 127.

[3]) Rec. trav. chim. des Pays Bas et de la Belge 1901. 20. 65; Chem.-Ztg. Rep. 1901. 177.

Prüfung des Bienenwachses auf Verfälschungen.

Nach Long[1]) prüft man Bienenwachs in folgender Weise mit dem Mikroskope:

Man bringt einige Tropfen einer Lösung der Probe in Chloroform auf ein Objektgläschen und legt, nachdem sich die Flüssigkeit mit einem Häutchen überzogen hat, ein Deckblättchen auf. Nach einiger Zeit entstehen charakteristische Kristallaggregate, welche das Aussehen einer Turnhantel haben, deren Kugeln aber statt aus festen Massen, aus gekrümmten Nadeln bestehen. Bei einem Gehalte von 20 % Paraffin, Talg oder Stearinsäure verändert sich das Bild sehr. Paraffin scheint die Kristallbildung zu verhindern, Fette und Fettsäuren geben neben den Wachskristallen die ihnen eigentümlichen Kristalle.

Robineaud[2]) extrahiert 1 g Wachs mit 50 ccm kaltem Äther. Bleiben dabei weniger als 0·5 g ungelöst, so ist die Probe mit Paraffin, Talg, Japanwachs, Stearinsäure oder Harz versetzt.

Vogel schüttelt einen Teil der möglichst fein zerteilten Probe mit der 6—8fachen Chloroformmenge, filtriert ab und wägt den Rückstand, welcher bei reinem Bienenwachs 75 % betragen muß.

Den sichersten und raschesten Aufschluß über die Reinheit des Wachses und über die Art der Verfälschungen gibt jedoch innerhalb gewisser Grenzen die Köttstorfersche Methode in der Form, wie sie von v. Hübl, sowie von Benedikt und Mangold zur Wachsprüfung angewendet wird. Zu deren Kontrolle werden häufig noch der Schmelzpunkt und das spezifische Gewicht bestimmt.

Erhält man auch meistens durch diese Bestimmungen genügenden Aufschluß, so wird man doch in besonders wichtigen Fällen nach dem Vorschlage von A. und P. Buisine[3]) außerdem noch die Jodzahl, die beim Erhitzen mit Kalikalk auftretende Wasserstoffmenge und den Gehalt an Kohlenwasserstoffen bestimmen.

Als Grenzen für das spezifische Gewicht für gelbes, reines Wachs bezeichnet Dieterich 0·962—0·966, für weißes 0·964 bis 0·968, während Röttger gelbes und weißes Wachs von 0·956 bis 0·964 spezifischem Gewicht zuläßt. Allen empfiehlt die Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei 100° C.

Bei exakten Untersuchungen wird man gelbes Wachs erst mit Wasser auskochen und trocknen, indem es einerseits sauer

---

[1]) Chem.-Ztg. 9. 1504.

[2]) Dinglers Polyt. Journal 163. 1862. 80.

[3]) Monit. Scient. 1890. 1126.

gewordenen Honig enthalten kann, wodurch die Säurezahl beeinflußt wird, andererseits aber 0·5—0·7% Wasser einschließt.

Becker[1]) war der erste, der die Köttstorfersche Methode zur Wachsprüfung anwendete. Er schreibt vor, 2 g des geschmolzenen und filtrierten Wachses mit 25 ccm $^1/_2$- bis $^1/_1$-Normalkalilauge in einem Kolben von ca. 150 ccm Inhalt zu verseifen. Der Kolben wird mit einer zweikugeligen Sicherheitsröhre verschlossen, in welche man so viel Quecksilber gießt, daß ein Druck von 5 cm entsteht. Man stellt auf ein kochendes Wasserbad, schwenkt um, bis alles geschmolzen ist, erwärmt $^1/_2$ Stunde, verdünnt mit 50 ccm absoluten Alkohols und titriert mit Salzsäure und Phenolphtaleïn. Während des Titrierens bringt man den Kolben von Zeit zu Zeit auf das Wasserbad zurück, um den Niederschlag, welchen die kalte Salzsäure erzeugt, wieder aufzulösen.

Dabei wurden folgende Verseifungszahlen gefunden:

Bienenwachs	97—107
Ceresin	0·0
Japanwachs	224·4
Carnaubawachs	93·1
Walrat	108·1
Talg	196·5
Harz	194·3

Da sich aus Stearinsäure, Preßtalg, Japantalg, Ceresin, Harz etc. leicht wachsähnliche Gemenge mit der Verseifungszahl 97—107 herstellen lassen, so ist die Bestimmung der Verseifungszahl allein nicht ausreichend.

v. Hübl ermittelt deshalb die Anzahl Milligramme Kalihydrat, welche zur Absättigung der in 1 g Wachs enthaltenen Cerotinsäure nötig ist (Säurezahl), und dann erst die Verseifungszahl. Die Differenz zwischen beiden gibt die Ätherzahl, das ist die zur Verseifung des Palmitinsäure-Myricyläthers verbrauchte Anzahl von Milligrammen Kalihydrat.

Wachsprüfung nach v. Hübl: 4—5 g Substanz werden mit ca. 20 ccm 95%igem Alkohol bis zum Schmelzen erwärmt und unter Schütteln und, wenn nötig, unter neuerlichem Erwärmen mit $^1/_2$-Normalkalilauge und Phenolphtaleïn titriert. Sodann läßt man 25 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$-Kalilauge nachfließen, erwärmt 45 Minuten auf dem Wasserbade, wobei der von Becker empfohlene Queck-

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 241.

silberverschluß entbehrt werden kann, und titriert mit $^1/_2$-Normalsalzsäure zurück.

Woy[1]) bringt zur Ermittlung der Verseifungszahl des Bienenwachses 2 g Substanz in einen Rundkolben, fügt 25 ccm $^1/_2$-normale, alkoholische Kalilauge zu und verbindet den Kolben mit einem Müllerschen Extraktor, der bis zum Überlauf mit Alkohol gefüllt ist. Der Kolben wird durch eine kleine Flamme erhitzt. Durch die Zwischenschaltung des Müllerschen Extraktors wird die Kondensation und das Zurücktropfen des Alkohols sehr gleichmäßig, das Niveau des Alkohols im Kolben bleibt stets gleich, und die Verseifung ist in einer halben Stunde sicher beendet.

Nach Buchner[2]) ist es zweckmäßig, zur Bestimmung der Verseifungszahl respektive Ätherzahl eine Stunde direkt über dem Drahtnetz am Rückflußkühler zu erhitzen. Dieser Vorgang wird von Werder[3]) und dem Verfasser bestens empfohlen.

Henriques[4]) hat auch für Bienenwachs das Verfahren der Verseifung auf kaltem Wege empfohlen (s. S. 175). Dieterich erhielt nach diesem Verfahren zu niedrige Resultate, eine Beobachtung, welche Buchner und der Verfasser nicht machen konnten.

Einhorn[5]) löst zu Bestimmung der Verseifungszahl das Wachs in Amylalkohol und verseift mit $\frac{n}{1}$-alkoholischer Kalilauge.

Die Säurezahl liegt bei gelbem Bienenwachs meist zwischen 19 und 21 und ist am häufigsten 20 und die Ätherzahl zwischen 73 und 76 und ist am häufigsten 75.

Die höheren und niedrigeren Zahlen sollen nach v. Hübl meist zusammen vorkommen, so daß das Verhältnis der Ätherzahl zur Säurezahl zumeist zwischen 3·6 und 3·8 schwankt und durchschnittlich mit 3·70 angenommen werden kann.

Für reines, nur aus Cerotinsäure und Myricin bestehendes Wachs berechnet sich die Verseifungszahl 90—91, das Wachs muß somit noch andere Stoffe als die genannten enthalten. Die niedersten Zahlen zeigen aus alten, dunkelgelben Waben gewonnene Produkte, ihre Verseifungszahlen liegen meist bei 93, die spezifischen Gewichte unter 0·960. Wachs aus weißen Waben von hohem, spezifischen Gewichte hat die Zahl 96, die Verhältniszahl bleibt aber stets die gleiche.

---

[1]) Zeitschr. f. öff. Chem. 3. 15—17; Chem. Centralbl. 1897. 565.
[2]) Chem.-Ztg. 1892. 1922.
[3]) ibid. 1900. 967.
[4]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1896. 221.
[5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1900. 39. 640

Die gebräuchlichsten Verfälschungsmittel geben nach v. Hübl und anderen, nach dieser Methode untersucht, folgende Zahlen:

	Säurezahl	Ätherzahl	Verseifungszahl	Verhältniszahl
Japanwachs	20	200	220	10
Carnaubawachs	4	75	79	19
Unschlitt	4	191	195	48
Stearinsäure	195	0	195	0
Harz (Kolophonium)	110	1·6	112	0·015
Ceresin, Paraffin	0	0	0	—
Bienenwachs (gelbes)	20	75	95	3·75

v. Schmidt und Erban haben in Übereinstimmung mit Kremel für Kolophonium die Säurezahl 146, die Verseifungszahl 168 gefunden.

Allen hat v. Hübls Tabelle in folgender Weise erweitert:

	Säurezahl	Ätherzahl	Verseifungszahl	Verhältniszahl
Bienenwachs, gelbes	20	75	95	3·75
„ chemisch gebleicht	24	71	95	2·96
Spermacet	Spuren	128	128	—
Carnaubawachs	4—8	76	80—84	9·5—15·5
Chinesisches Wachs	Spuren	63	63	—
Japanwachs	20	195	215	9·75
Myrtenwachs	3	205	208	68·3
Talg und Preßtalg	10	185	195	18·5
Stearinsäure, technische	200	0	200	0
Kolophonium	180	10	190	9·0556
Paraffin und Ceresin	0	0	0	—

v. Hübl bemerkt folgendes zu seinen Zahlen:

Findet man die Verseifungszahl unter 92 und ist zugleich die Verhältniszahl die des reinen Wachses, so ist Ceresin oder Paraffin beigemischt.

Ist die Verhältniszahl größer als 3·8, so ist wahrscheinlich Japanwachs, Carnaubawachs oder Unschlitt zugesetzt. Ist dabei die Säurezahl kleiner als 20, so ist Japanwachs ausgeschlossen. Ist die Verhältniszahl kleiner als 3·6, so ist Stearinsäure oder Harz zugesetzt.

Die Angaben v. Hübls sind für gelbes Wachs von Allen, Dieterich und Röttger bestätigt worden, doch fand Mangold gelegentlich der Untersuchung einer größeren Reihe unzweifelhaft echter, gelber Wachssorten einzelne Proben, welche größere Abweichungen zeigten, z. B. ein ungarisches Wachs mit 23·0 Säurezahl, 90·6 Verseifungszahl und 2·89 Verhältniszahl. Für

einige Wachssorten (wahrscheinlich indischen Ursprunges) fand ferner Buchner[1]) Säurezahlen 5·3—9·7 und Ätherzahlen 82—111. Dietze[2]) fand bei einer größeren Anzahl von ausländischen Wachssorten im allgemeinen Säurezahlen 18·3—22·0, Esterzahlen 69·9 bis 81·8 und Verhältniszahlen 3·5—4·1.

Weißes, namentlich chemisch gebleichtes Wachs zeigt häufig wesentliche Abweichungen von den v. Hüblschen Zahlen. Buchner[3]) fand z. B. die Säurezahl eines chemisch gebleichten Wachses zu 24, die Verhältniszahl zu 3·10, Allen gibt in seiner Tabelle für weißes Wachs die Säurezahl 24 und die Verhältniszahl 2·96, und Henriques konstatierte bei einem nach einem neuen, nicht näher beschriebenen Verfahren gebleichten, reinen Bienenwachse eine Säurezahl 28·4 und eine Verhältniszahl 2·71.

A. und P. Buisine[4]) haben die Veränderungen, welche gelbes Wachs beim Bleichen erleidet, studiert und die erhaltenen Resultate in der untenstehenden Tabelle zusammengestellt. Wie man sieht, zeigen namentlich die chemisch gebleichten Wachse bedeutende Abweichungen in der Säure- und Verseifungszahl. Ähnliche Erfahrungen hat Mangold gemacht.

	Schmelzpunkt °C.	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	1 g Wachs liefert ccm Wasserstoff	Kohlenwasserstoffe in Prozenten
Reine, gelbe Wachse . .	63—65	19—21	91—95	10—11	52·5—55	13—14
Unter Zusatz von 3—5 % Talg gebleicht	63·5—64	21—23	105—115	6—7	53·5—57	11—12
Reines, gelbes Wachs . .	63·5	20·17	93·5	10·9	53	13·5
Dasselbe mit 5 % Terpentinöl gebleicht	63·5	20·2	100·4	6·8	54·9	12·4
Dasselbe mit H_2O_2 gebleicht	63·5	19·87	98·4	6·3	56·1	12·5
Reines, gelbes Wachs . .	63	20·40	95·1	11·2	54·5	14·3
Dasselbe mit Tierkohle entfärbt	63	19·71	93·2	11·4	53·6	13·3
Dasselbe mit Permanganat entfärbt	63·7	22·63	103·3	2·6	—	—

[1]) Zeitschr. f. öff. Chem. 1897. 570.
[2]) Pharm. Centralh. 1898. 37.
[3]) Chem.-Ztg. 1888. 12. 1296.
[4]) Bull. Soc. Chim. 1890. 4. 465.

	Schmelzpunkt °C.	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	1 g Wachs liefert ccm Wasserstoff	Kohlenwasserstoffe in Prozenten
Reines, gelbes Wachs mit Permanganat entfärbt .	63·5	21·96	99·2	5·8	55·5	13·3
Dasselbe mit Bichromat entfärbt	63·2	21·86	98·9	7·9	51	13·2
Dasselbe mit Bichromat entfärbt	64	23·43	107·7	1·1	53·6	11·8

Wachsprüfung nach Hehner.[1]) Die Hehnersche Methode unterscheidet sich von der vorhergehenden nur dadurch, daß Methylalkohol statt des Äthylalkohols genommen wird und die Resultate nicht in Milligrammen Kalihydrat angegeben werden, sondern daß die in der Probe enthaltenen Gewichtsprozente Cerotinsäure und Myricin unter der Annahme berechnet werden, daß 1 ccm Normallauge 0·41 g Cerotinsäure neutralisiert und 0·676 g Myricin zerlegt. Dabei wurde gefunden:

Cerotinsäure 12·17—15·91 %, im Durchschnitt 14·40 %
Myricin 85·95—96·02 „ „ „ 88·09 „

Die Summe beträgt meist über 100 und erreicht bisweilen 110, was mit der Beobachtung v. Hübls übereinstimmt, daß mehr als die aus der Zusammensetzung des Wachses berechnete Kalimenge zur Verseifung verbraucht wird. Rechnet man aus den von Hehner gefundenen Durchschnittswerten die v. Hüblsche Verhältniszahl, so findet man 3·59, die Resultate beider Methoden stimmen somit sehr gut miteinander überein.

Wachsprüfung nach Benedikt und Mangold.[2]) So vortreffliche Dienste die v. Hüblsche Methode der Wachsprüfung leistet, so leidet sie doch an dem Übelstande, daß sich manche Wachssorten mit alkoholischer Lauge nur sehr schwer verseifen lassen. Halbstündiges Kochen am Rückflußkühler genügt manches Mal nicht, oft ist es notwendig, die Probe im offenen Kolben auf dem Wasserbade bis zum nahezu vollständigen Verdampfen des Alkohols zu erhitzen. Ist ein Wachs aber ceresinhaltig, so erhält man besonders leicht zu niedrige Verseifungs-

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 251. 168.
[2]) Chem.-Ztg. 1891. 15.

zahlen. Die Methode gibt nur bei großer Übung verläßliche Resultate. Dies hat Benedikt und Mangold veranlaßt, die v. Hüblsche Wachsprobe unter Aufrechterhaltung ihres Prinzips in folgender Weise abzuändern.

Man bestimmt zunächst die Säurezahl nach v. Hübls Angabe durch Titration mit wäßriger $^1/_2$-Normallauge. Nur erscheint es zweckmäßig, eine größere Menge der Probe, etwa 7—10 g, zu verwenden, zu deren Neutralisation man 5—7 ccm $^1/_2$-Normallauge bedarf. Führt man die Bestimmung nach v. Hübls Vorschrift mit nur ca. 4 g Substanz aus, so werden die Titrierfehler zu groß.

Statt der Verseifungszahl wird nach Benedikt und Mangold die „Gesamtsäurezahl“ bestimmt, das ist diejenige Menge Kalihydrat in Zehntelprozenten, welche jene Mischung aus Fettsäuren und Fettalkoholen zur Neutralisation bedarf, die man erhält, wenn man das Wachs verseift und die Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Wir wollen diese Mischung als „aufgeschlossenes Wachs“ bezeichnen.

Zur Bestimmung der Gesamtsäurezahl löst man ca. 20 g Kalihydrat in einer halbkugeligen Porzellanschale von 350 bis 500 ccm Inhalt in 15 ccm Wasser, erhitzt auf einem Drahtnetze zum beginnenden Sieden und fügt ca. 20 g der Probe, welche man früher auf dem Wasserbade geschmolzen hat, unter Umrühren hinzu. Das Erhitzen wird mit kleiner Flamme unter beständigem, lebhaftem Umrühren noch 10 Minuten fortgesetzt. Man verdünnt mit 200 ccm Wasser, erwärmt und säuert mit 40 ccm vorher mit Wasser ein wenig verdünnter Salzsäure an. Hierauf kocht man, bis die aufschwimmende Schicht vollständig klar ist, läßt erkalten und reinigt den Wachskuchen durch dreimaliges Auskochen mit Wasser, dem man das erstemal etwas Salzsäure zusetzt. Zuletzt wird der Kuchen abgehoben, mit Filtrierpapier abgewischt, im Trockenkasten geschmolzen und filtriert. Die filtrierte, noch flüssige Masse wird auf ein Uhrglas ausgegossen und nach dem Erkalten in Stücke gebrochen.

6—8 g des in dieser Weise erhaltenen „aufgeschlossenen Wachses“ werden mit säurefreiem Alkohol übergossen, auf dem Wasserbade erhitzt und nach Zusatz von Phenolphtaleïn titriert. Die Verseifung ist, selbst bei großem Ceresingehalt, stets eine ganz vollständige.

Die Gesamtsäurezahl liegt etwas niedriger als die v. Hüblsche Verseifungszahl.

Bezeichnet man mit s die Säurezahl, S die Gesamtsäurezahl

und a die Ätherzahl, so ist $a+s$ die Verseifungszahl nach v. Hübl und ferner:

$$a=\frac{56\,100(S-s)}{56\,100-18\,S}$$

$$S=\frac{56\,100(a+s)}{56\,100+18\,a}$$

Für die mittlere Säurezahl ($s=20$) haben z. B. die Verseifungszahl ($a+s$) und die Gesamtsäurezahlen (S) folgende zusammengehörige Werte:

a	a + s	S (berechnet)	S	a (berechnet)	a + s
69	89	87·07	87	68·91	88·91
70	90	88·02	88	69·96	89·96
71	91	88·97	89	71·02	91·02
72	92	89·92	90	72·08	92·08
73	93	90·87	91	73·14	93·14
74	94	91·82	92	74·19	94·19
75	95	92·77	93	75·25	95·25
76	96	93·72	94	76·30	96·30
77	97	94·67	95	77·36	97·36
78	98	95·61	96	78·41	98·41

Bildet man die Verhältniszahl nicht aus der Ätherzahl und Säurezahl (v. Hübl), sondern aus der Gesamtsäure- und der Säurezahl, so erhält man für v. Hübls normales Wachs mit der Verseifungszahl 95 die Verhältniszahl: $S-s:s=72{,}77:20=3{,}64$.

Doch ist, wie bereits früher erwähnt, diese Verhältniszahl für reines Bienenwachs nicht so konstant, wie v. Hübl annimmt. Gelbes Wachs mit der Säurezahl 18,0 und der Verseifungszahl 90 (Gesamtsäurezahl = 88) darf noch nicht als verfälscht angesehen werden.

Eine größere Anzahl Sorten von gelbem Bienenwachs verschiedenster Provenienz lieferte zwischen 88 und 93 liegende Gesamtsäurezahlen.

Die Wachsprüfung nach v. Hübl allein ist nicht in allen Fällen ausreichend, um verfälschtes von echtem Wachs zu unterscheiden, da es keiner Schwierigkeit unterliegt, Fettgemische mit der richtigen Verhältniszahl herzustellen, welche keine Spur Bienenwachs enthalten.

Eine Mischung von

37·5 Teilen Japanwachs (Säurezahl 20, Ätherzahl 200),
6·5 „ Stearinsäure (Säurezahl 195)
und 56·0 „ Ceresin

gibt z. B. folgende Zahlen:

37·5 Teile Japanwachs in 100 Teilen der Mischung bedingen die Ätherzahl 75 und die Säurezahl 7·5. Zu letzterer ist noch die 6·5 Teilen Stearinsäure entsprechende Säurezahl mit 12·7 zu addieren, die Säurezahl der Mischung ist somit 20·2, die Verhältniszahl 3·71.

Von einer solchen oder ähnlichen Mischung könnte man somit reinem Wachs ungestraft beliebige Quantitäten zumischen, falls die v. Hüblsche Wachsprobe allein maßgebend wäre.

Weitere Anhaltspunkte zur Beurteilung der Echtheit des Wachses ergeben sich aus der Jodzahl, welche nach Buisine zwischen 9 und 12 liegt, aus der Menge des bei Erhitzen mit Kalikalk (S. 249) entwickelten Wasserstoffes (53·5—57·5 ccm, entsprechend 52·5—56·5% Myricylalkohol), und aus dem Gehalt an Kohlenwasserstoffen (s. unten Paraffin und Ceresin).

Buchner[1]) hat ein Verfahren zur Analyse von Wachsen mit normalen, v. Hüblschen Zahlen ausgearbeitet, welches darauf beruht, daß bei reinem Bienenwachse, wenn es mit 80%igem Alkohol in der Siedhitze behandelt wird, nach dem Erkalten des Alkohols nur eine geringe Menge Cerotinsäure in Lösung bleibt, während von den Säuren, welche in Wachskompositionen enthalten sind (Stearinsäure, Harzsäure) weit größere Mengen gelöst bleiben.

Die Vorschrift zur Ausführung des Verfahrens ist die folgende:

Man bringt in ein Kölbchen 5 g des zu untersuchenden Wachses, fügt 100 ccm 80%igen Alkohols zu und bestimmt das Gewicht des Kölbchens samt Inhalt. Hierauf erwärmt man zum schwachen Sieden, erhält dabei 5 Minuten, bringt den Kolben in kaltes Wasser und läßt vollständig abkühlen.

Der abermals gewogene Kolben wird nun mit 80%igem Alkohol auf das ursprüngliche Gewicht ergänzt, durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und 50 ccm vom Filtrate mit $^{n}/_{10}$ Kalilauge abtitriert. Nach diesem Verfahren wurden für eine Anzahl von Materialien, welche gewöhnlich zur Herstellung von Wachskompositionen benutzt werden, die folgenden Säurezahlen gefunden:

		Säurezahl
Reines Bienenwachs	gelb	3·6—3·9
„ „	weiß	3·7—4·1[2])
Palmenwachs		1·7 —1·8
Carnaubawachs		0·76—0·87

[1]) Chem.-Ztg. 1895. 1422.

[2]) Der Verfasser fand in einem Falle für eine Probe reinen, weißen Bienenwachses die Buchnersche Säurezahl 5·0.

	Säurezahl
Japantalg	14·93—15·3
Preßtalg	1·1
Kolophonium	150·3
Stearinsäure	65·8
Wachskomposition I mit normalen, v. Hüblschen Zahlen aus Stearinsäure, Preßtalg und Ceresin	21·4
Wachskomposition II mit normalen, v. Hüblschen Zahlen aus Stearinsäure, Japantalg und Ceresin	17·8
Wachskomposition III mit normalen, v. Hüblschen Zahlen aus Harz, Preßtalg und Ceresin	22·0
Reines Bienenwachs mit 25 % d. Wachskomposition I	8·42

Für den Fall, daß die nach Buchner bestimmte Säurezahl einer Mischung von Bienenwachs mit einem Kunstwachse von normalen, v. Hüblschen Zahlen bekannt ist, kann nach Kißling[1]) aus diesen Daten der Prozentgehalt an reinem Bienenwachse auf folgende Weise berechnet werden.

Bezeichnet x den Prozentgehalt der Probe an reinem Bienenwachs, und y die Säurezahl, welche man durch Abzug der dem Gehalte an Bienenwachs entsprechenden Säuremenge von der Säurezahl der Probe erhält, so ergeben sich für die obenerwähnte Mischung von Bienenwachs mit Wachskomposition I die folgenden beiden Gleichungen:

$$1. \qquad 8{\cdot}4 - \frac{x \cdot 3{\cdot}8}{100} = y$$

und

$$2. \qquad 100y = 21{\cdot}4\,(100 - x),$$

woraus sich

$$x = 73{\cdot}9\,\%$$

berechnet.

In zweifelhaften Fällen wird ein Wachs ferner mittelst der im folgenden angegebenen Methoden noch weiter zu untersuchen sein.

Bestimmung von Ceresin und Paraffin in Wachs.

Auf das Verhalten des Wachses beim Erwärmen mit Schwefelsäure, wobei es vollständig verkohlt wird, während gewöhnliches Paraffin gar nicht, sogenanntes weiches Paraffin aber weit schwerer angegriffen werden soll, haben Dullo,[2]) Liès-Bodart,[3]) Hager[4])

[1]) Chem.-Ztg. 1895. 1682.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 510.
[3]) ibid. 5. 252.
[4]) ibid. 9. 419.

und andere Methoden zur Erkennung von Paraffin in Wachs zu begründen versucht, die aber so unsichere Resultate geben, daß sie nicht mehr angewendet werden.

Ebenso sind die Methoden von Buchner[1]) (Kochen mit alkoholischer Lauge) und Hager[2]) (Kochen mit kohlensaurem Natron und Zumischen von Benzol) verdrängt worden.

Zum Nachweise von nicht allzu geringen Mengen von Paraffin und Ceresin kann nach Weinwurm[3]) wie folgt verfahren werden:

5 g der Probe werden mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol verjagt, 20 ccm Glycerin zugesetzt, auf dem Wasserbade zur völligen Lösung erwärmt und 100 ccm kochenden Wassers zugefügt. Bei echten Wachsen erhält man eine durchsichtige bis durchscheinende Lösung, bei Gegenwart von Paraffin oder Ceresin einen Niederschlag. Henriques[4]) hat das Verfahren insofern etwas modifiziert, als er zur Verseifung eine alkalische Glycerinlösung verwendet. Ein Zusatz von mindestens 5 % Kohlenwasserstoffen kann mit dem beschriebenen Verfahren noch erkannt werden.

Die Wachsprüfung nach v. Hübl gestattet oft, Zusätze von Paraffin oder Ceresin bis zu 8—10 % mit Bestimmtheit zu entdecken, bei Zusätzen unter 8, namentlich aber unter 5 % werden die Abweichungen in der Säure- und Verhältniszahl zu gering, als daß man die Probe mit Sicherheit als verfälscht erklären könnte. Bei 5—8 % Zusatz wird das Wachs höchstens als verdächtig erklärt werden können. Speziell bei Bienenwachs rentieren aber auch die kleinsten Ceresinzusätze, da die Preisdifferenz eine sehr bedeutende ist.

Hat man mit Hilfe des v. Hüblschen Verfahrens größere Mengen Paraffin oder Ceresin in Wachs nachgewiesen, so kann man ihre Quantität mit einer rohen Annäherung berechnen. Nimmt man die mittlere Verseifungszahl des reinen Wachses zu 95 an, und ist die Verseifungszahl k der Probe bedeutend niedriger gefunden worden, so ergibt sich deren Paraffin- oder Ceresingehalt in Prozenten aus der Gleichung

$$P = 100 - \frac{100k}{95}.$$

Berechnet man den Paraffingehalt einer Wachsprobe aus der nach Benedikt und Mangold ermittelten Gesamtsäurezahl S nach der Formel

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 231. 272.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 241.
[3]) Chem.-Ztg. 1897. 519.
[4]) Zeitschr. f. öff. Chem. 3. 274.

$$P = 100 - \frac{100\,S}{92{\cdot}8},$$

wobei 92·8 als die mittlere Gesamtsäurezahl des reinen Bienenwachses, entsprechend der Verseifungszahl 95, angenommen ist, so begeht man einen kleinen Fehler, weil das Wachs bei der Verseifung 2·33 Th. Wasser aufnimmt. Demnach ist genauer

$$P = 100 - \frac{100\,w\,S}{92{\cdot}75 - S(1-w)} = 100 - \frac{97{\cdot}72\,S}{92{\cdot}75 - 0{\cdot}0228\,S},$$

wobei $w = 100 : 102{\cdot}33 = 0{\cdot}9772$ ist.

Doch beträgt der Fehler im Maximum nur 0·7 %, kann somit, da ohnedies die Verseifungszahl des in der Mischung enthaltenen Wachses unbekannt ist, vernachlässigt werden.

Auch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes kann zur Erkennung eines größeren Paraffin- oder Ceresinzusatzes dienen. Die Bestimmung wird am besten mittelst der Schwimmprobe in verdünntem Alkohol ausgeführt; derselbe wirkt bei gewöhnlicher Temperatur während der Versuchsdauer auch auf reines Paraffin nicht merklich lösend.

Reines Wachs muß in Weingeist von 0·961, jedenfalls aber in Weingeist von 0·955 spez. Gew. untersinken.

Buchner[1]) gibt folgende, spezifische Gewichte für Wachs und Ceresin an:

Gelbes Wachs	0·959
Weißes Wachs	0·955
Ceresin	0·858—0·901

und verlangt demnach, daß reines Wachs in Weingeist von 0·950 spez. Gew. untersinke.

Die Berechnung der Quantität des Zusatzes aus dem spezifischen Gewichte der Probe gibt sehr unsichere Resultate, weil die spezifischen Gewichte von Wachs, noch mehr aber die von Paraffin und Ceresin schwanken.

Wagner[2]) hat eine Tabelle über die spezifischen Gewichte von Mischungen von Wachs mit einem Paraffin von dem ungewöhnlich niedrigen, spez. Gew. 0·871 entworfen.

Wachs	Paraffin	Spezifisches Gewicht
0	100	0·871
25	75	0·893
50	50	0·920

[1]) Dinglers Polyt. Journal 231. 272.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 280.

Wachs	Paraffin	Spezifisches Gewicht
75	25	0·942
80	20	0·948
100	0	0·969

Dieterich[1]) bestimmte die spezifischen Gewichte von Mischungen von Wachs und Ceresin und erhielt folgende Resultate:

Gelbes Wachs	Gelbes Ceresin	Spez. Gewicht der Mischung	Weißes Wachs	Weißes Ceresin	Spez. Gewicht der Mischung
100	0	0·963	100	0	0·973
90	10	0·961	90	10	0·968
80	20	0·9575	80	20	0·962
70	30	0·953	70	30	0·956
60	40	0·950	60	40	0·954
50	50	0·944	50	50	0·946
40	60	0·937	40	60	0·938
30	70	0·933	30	70	0·934
20	80	0·931	20	80	0·932
10	90	0·929	10	90	0·930
0	100	0·922	0	100	0·918

Kremel und später Werder[2]) haben die refraktometrische Untersuchung des Bienenwachses zum Nachweise von Paraffin und Ceresin empfohlen. Nach Werder soll das bei 66°—72° C. erhaltene Ablesungsresultat auf 40° C. reduziert werden. Reine Wachse ergaben hierbei (reduzierte) Refraktometerzahlen von 42° bis 46°, Paraffin hingegen 22·5°. Funaro[3]) fand für 40° C. die Refraktometerzahl in Zeiß' Butterrefraktometer zwischen 42° und 45° schwankend.

Marpmann[4]) bestimmt, um höhere Temperaturen zu vermeiden, die Refraktometeranzeige der mit dem gleichen Gewichte Pfefferminzöl gemischten Probe bei 40° C. Dieses Öl liefert bei 40° C. eine Refraktometeranzeige von 50°. Eine derartige Mischung von Bienenwachs mit Pfefferminzöl ergab bei 40° C. eine Refraktometeranzeige von 47°.

Hieraus berechnet sich die Refraktometeranzeige der Wachsprobe zu:

$$2 \cdot 47 - 50 = 44^0.$$

---

[1]) Wagners Jahresber. 1882. 1028.
[2]) Chem.-Ztg. 1898. 38 u. 59.
[3]) L'Orosi 1899. 22. 109.
[4]) Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1901. 65.

In der folgenden Tabelle sind die Refraktometeranzeigen von Bienenwachs und einigen seiner Verfälschungsmittel nach Marpmann zusammengestellt:

	Refraktometeranzeige bei 40° C.
Bienenwachs verschiedener Provenienz (11 Sorten)	44°—45°
„ (von Westafrika)	46°
„ (von Kuba)	42°
Chinawachs	46°
Carnaubawachs	66°
Stearinsäure	42·6°
Japanwachs	47°
Ceresin (weiß vom Schmelzpunkt 78° C.)	41°
Paraffin (vom Schmelzpunkt 43° C.)	22·5°

Ziemlich genau kann der Gehalt eines Wachses an Ceresin oder Paraffin nach A. und P. Buisine[1]) resp. Ahrens und Hett bestimmt werden. 2—10 g der Probe werden nach S. 248 mit Kalikalk auf 250° C. erhitzt. Will man nicht gleichzeitig die Quantität der Fettalkohole kennen, so kann man den ganzen zum Aufsammeln des Wasserstoffes dienenden Apparat weglassen. Der Kolben, in welchem das Erhitzen vorgenommen wird, ist mit einem kurzen Rückflußrohr zu versehen, weil sich sonst beträchtliche Mengen der Kohlenwasserstoffe verflüchtigen (Ulzer). Der gepulverte Rückstand wird im Kolben auf dem Wasserbade oder im Extraktionsapparate mit trockenem Äther oder Petroleumäther extrahiert, der Auszug filtriert, abdestilliert und der Rückstand, wenn nötig, nach nochmaligem Lösen in Äther und Filtrieren, getrocknet und gewogen. Der Kohlenwasserstoffgehalt des gelben Bienenwachses schwankt nach Ahrens und Hett zwischen 12·7 und 17·5%, ein Zusatz von 5% Ceresin oder Paraffin wird demnach meist schon zu erkennen sein.

Ahrens und Hett[2]) führen die Buisinesche Bestimmung der Kohlenwasserstoffe im Bienenwachse in folgendem Apparate (Fig. 66) aus: Zwei starkwandige, zylindrische, unten halbkugelig abgeschmolzene Röhren aus hartem Glase von 20 cm Länge und 2 cm Durchmesser dienen als Zersetzungsgefäße. Zum Erhitzen der Röhren findet ein kleiner, doppelwandiger Ofen aus starkem Kupferblech Verwendung. Der innere Heizkessel hat 10 cm Durchmesser und 14 cm Höhe; 4 cm über dem Boden befindet sich, von einem Blechringe getragen, ein Drahtnetz,

---

[1]) Moniteur scient. 1890. 1134.

[2]) Zeitschr. f. öff. Chem. 1899. Heft 5.

auf dem die Zersetzungsröhren und das Thermometer ruhen. An den oberen Rand des Heizkessels ist der äußere Schutzmantel angelötet; dieser ist dicht unter dem Rande mit einem Kranze kleiner Löcher versehen, aus denen die Heizgase entweichen; im übrigen ist er mit Asbestpappe umkleidet. Bedeckt ist der Apparat mit einer Scheibe aus Asbestpappe, in der die nötigen Öffnungen für Röhren und Thermometer ausgestanzt sind. Der Ofen steht auf einem Dreifuß und kann durch einen gewöhnlichen Bunsenbrenner mit Leichtigkeit auf 260° C. gebracht und bei dieser Temperatur erhalten werden.

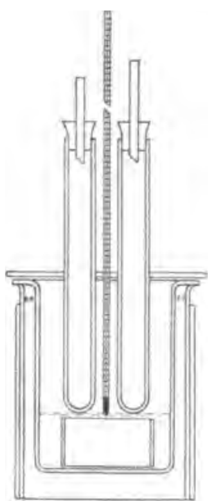


Fig. 66.

Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wird 1 g des zu untersuchenden Wachses in das Zersetzungsrohr gebracht und dieses in den Ofen eingesetzt, der dann auf ca. 100° C. geheizt wird. Nachdem das Wachs geschmolzen ist wird das Rohr herausgenommen und 3·5—4 g zerstoßenes Ätzkali langsam und unter Drehen des Rohres zugefügt. Das flüssige Wachs wird von dem Ätzkali augenblicklich aufgesaugt. Auf die Mischung werden noch 2 g körniger Kalikalk gestreut. Das Ätzkali ist vor dem Zerstoßen durch Erhitzen in einer Silberschale zu entwässern. Es soll körnig, nicht pulverig verwendet werden. Pulveriges Ätzkali bildet leicht Klumpen und läßt unzersetztes Wachs an die Oberfläche steigen.

Das Rohr wird nun mit einem Gummistopfen, in dessen Durchbohrung sich ein kurzes Glasröhrchen befindet, verschlossen und in den Ofen zurückgebracht; an das Glasröhrchen ist ein Gasableitungsrohr angeschlossen, dessen Ende in Wasser taucht. Die Temperatur in dem Zersetzungsraume wird nun langsam bis auf etwa 260° C. gesteigert und so lange annähernd auf dieser Temperatur gehalten, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist; dieser Zeitpunkt wird nach etwa $^3/_4$ Stunden, vom Beginn der Zersetzung an gerechnet, erreicht. Nachdem nach Entfernung der Flamme und des Ableitungsrohres das Zersetzungsrohr genügend abgekühlt ist, werden 3 ccm Wasser auf die poröse Schmelze gegeben, der Stopfen wieder aufgesezt und wieder ca. 2 Stunden auf etwa 100° C. erwärmt, um die Schmelze aufzuweichen. Die Masse kann dann leicht mit Hilfe eines dünnen, unten meißelartig zugeschärften Eisenstabes fast quantitativ aus dem Rohr in eine Porzellanschale überführt werden; sie wird dort

zu einem feinen Brei zerrieben, das Rohr mit gebranntem Gips gehörig ausgerieben, dieser mit der Hauptmenge vereinigt und damit gut gemischt. Nachdem die Masse durch 1—2-stündiges Stehenlassen in der Wärme vollständig trocken geworden ist, wird sie mit einem Messer von der Schale losgelöst, zu feinem Pulver zerrieben und dieses in einen ca. 300 ccm fassenden Kolben gebracht. Alle benutzten Gegenstände werden mit Äther in denselben Kolben abgespült, wozu im ganzen etwa 100 ccm Äther nötig sind. Das Pulver wird ca. $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler mit Äther gekocht, wodurch alle Kohlenwasserstoffe in Lösung gebracht werden. Nach dem Abkühlen wird durch ein geräumiges, dichtes Filter in ein gewogenes Kölbchen filtriert, gründlich mit Äther nachgewaschen, der Äther abdestilliert, kurze Zeit bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Wurden in einer Probe p Prozente Kohlenwasserstoffe gefunden und bedeutet C den Ceresin- oder Paraffinzusatz, so ist bei Annahme eines mittleren Kohlenwasserstoffgehaltes von 15·1% im natürlichen Wachse nach Mangold:

$$C = \frac{100p - 1510}{86 \cdot 5}.$$

In der folgenden Tabelle sind die Untersuchungsresultate, welche Ahrens und Hett bei Wachsen verschiedener Provenienz erhielten, zusammengestellt.

No.	Herkunft des Wachses	Spez. Gewicht bei 15° C.	Säurezahl	Verseifungszahl	Esterzahl	Verhältniszahl	Buchnerzahl	Prozente Kohlenwassterstoffe
1	Bayern	0·964	18·67	90·30	71·63	3·84	—	15·2; 15·2
2	Chile	0·965	18·81	90·10	71·29	3·79	2·00	15·0; 15·2
3	Madagaskar	0·970	20·30	96·80	76·50	3·77	5·91	12·7; 12·9
4	Domingo	0·967	20·11	93·45	73·34	3·65	2·69	14·1; 14·4
5	West-Afrika	0·967	19·71	92·40	72·69	3·69	4·90	13·4; 13·5; 13·9
6	Marokko	0·968	20·94	98·89	77·95	3·72	3·80	12·7; 13·15
7	Portugal	0·966	18·37	91·84	73·47	4·00	4·48	14·9; 15·0; 15·2
8	Türkei	0·965	19·60	92·18	72·58	3·70	3·36	14·9; 15·2
9	Mozambique	0·967	18·80	94·90	76·10	4·05	3·80	14·0; 14·1; 14·2
10	Hessen	0·964	19·15	91·89	72·74	3·80	4·70	17·2; 17·3; 17·3; 17·5
11	Holstein	0·965	20·40	93·85	73·45	3·60	4·34	15·1; 15·5
12	Hannover	0·966	19·08	91·20	72·12	3·78	—	15·1; 15·3

Die Kohlenwasserstoffe aus reinem Bienenwachse schmelzen bei 49·5—55·2° C. und addieren 20·1—22·5% Jod.[1])

Werder[2]) bestimmt zur Konstatierung von Paraffin und Ceresin im Bienenwachse die Summe von Kohlenwasserstoffen und Wachsalkoholen nach der folgenden Vorschrift: 2 g Wachs werden in einem Kolben durch einstündiges Kochen mit 5 ccm $\frac{n}{1}$ alkoholischer Lauge und 15 ccm Alkohol am Rückflußkühler verseift; die Lösung wird in eine Schale gebracht, auf 15 ccm konzentriert, mit Sand gemischt, getrocknet und dann durch 3 Stunden hindurch mit wasserfreiem Äther im Soxhletapparat extrahiert. Der Rückstand der ätherischen Lösung (d. i. die Summe von Kohlenwasserstoffen und Wachsalkoholen) wurde bei 21 untersuchten, reinen Proben zu 48·55—53·01% gefunden. Der Schmelzpunkt des Ätherextraktes lag zwischen 71° und 74·0° C. Auch auf diese Art können in der Mehrzahl der Fälle noch Zusätze von 5% Paraffin und Ceresin nachgewiesen werden.

Blarez[3]) hat zur Bestimmung des Ceresins im Bienenwachse einen „Ceresinometer“ genannten Apparat konstruiert, welcher ein zylinderförmiges, unten zu einer Kugel aufgeblasenes Gefäß vorstellt. In demselben werden 5 g Wachs mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge verseift; das Volumen der öligen Schichte wird abgelesen und für 0·1 ccm der Graduierung 0·08 g Ceresin berechnet. Das Blarezsche Verfahren wäre jedenfalls erst mit reinem Bienenwachse zu überprüfen um das Volumen der Bienenwachskohlenwasserstoffe zu konstatieren.

Bestimmung von Neutralfett in Wachs.

Gottlieb[4]) hat den Nachweis von Neutralfetten (speziell von Talg) in Wachs auf deren Gehalt an Oleïn gegründet. 15 g Wachs werden mit 100 g Kalilauge von 1·20 spez. Gew. durch Kochen verseift, die Seife mit Säure zersetzt, die aufschwimmende, aus Fettsäuren und Wachsalkoholen bestehende Schichte nach dem Erkalten abgenommen, im Wasserbade geschmolzen und mit feingepulverter Bleiglätte digeriert. Die Bleiseife wird mit Äther extrahiert, wobei neben Wachsalkoholen nur das Bleisalz der aus dem zugesetzten Fett stammenden Ölsäure in Lösung gehen kann.

[1]) A. u. P. Buisine geben die Jodzahl 22·05 und den Schmelzpunkt 49·5° C. an, Ahrens und Hett 20·1 und 55·2° C.

[2]) Chem.-Ztg. 1900. 967.

[3]) Rev. int. falsific. 1897. 161.

[4]) Polizeilich-chemische Skizzen.

Bei Gegenwart von nur 8 % Talg in Wachs erzeugt in die ätherische Lösung eingeleiteter Schwefelwasserstoff schon einen starken, schwarzbraunen Niederschlag.

Man kann die Lösung auch noch vom Schwefelblei abfiltrieren, eindunsten und den Rückstand auf Ölsäure prüfen. Er gibt, wenn Fett vorhanden war, auf Papier einen bleibenden Fettfleck, was nicht der Fall ist, wenn das Wachs rein war. Da Bienenwachs nach den neueren Untersuchungen aber selbst Säuren der Ölsäurereihe enthält, hat diese Probe einen zweifelhaften Wert.

Mit Talg versetztes Wachs besitzt nach Chateau einen unangenehmen Geruch und Geschmack, hat nicht mehr den splitterigen Bruch des reinen Wachses, ist weniger spröde und weicher als dieses und fühlt sich fettig an. Es ist weniger durchscheinend, wird beim Reiben mit Leinwand nicht glänzend und gibt keine glänzende, sondern eine matte Schnittfläche. Der glimmende Docht einer aus solchem Wachse angefertigten Kerze verbreitet Akroleïngeruch.

Nach Buchner[1]) sollen Glyceride im Bienenwachse auf folgende Weise erkannt werden.

Der Rückstand von der v. Hüblschen Probe wird in einer Porzellanschale abgedampft, mit Wasser digeriert, filteriert, abgedampft und dieser Rückstand mit Kaliumhydrosulfat erhitzt. Die Gegenwart von Glyceriden gibt sich durch einen Akroleïngeruch zu erkennen.

Die spezifischen Gewichte und Schmelzpunkte von Talg und Wachs sind so verschieden, daß auch aus ihnen unter Umständen auf eine Verfälschung einer Wachsprobe mit Talg geschlossen werden kann. (S. Chateau-Hartmann.)

Die Jodzahl wird durch Rindertalg erhöht, Japanwachs erniedrigt sie unter Umständen etwas.

Zur quantitativen Bestimmung von Neutralfett ermittelt man den Glyceringehalt mittelst der Permanganatmethode. Reines Wachs liefert kein Glycerin, Fette liefern im Durchschnitte 10 %; multipliziert man somit die Glycerinausbeute mit 10, so erfährt man mit einer ziemlich guten Annäherung den Prozentgehalt der Probe an Neutralfett. Beträgt die Quantität des Neutralfettes unter 10 %, so werden ca. 20 g der Probe zur Glycerinbestimmung verwendet. Auf diese Weise lassen sich noch ziemlich kleine Fettzusätze bestimmen.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1893. 918.

Bestimmung des Stearinsäuregehaltes.

Die Stearinsäure geht beim Kochen der Probe mit Alkohol zusammen mit der Cerotinsäure in Lösung, scheidet sich aber nach dem Erkalten nicht so vollständig wie diese aus. Kocht man nach Fehling[1]) 1 g Wachs mit 10 ccm 80⁰/₀igem Alkohol in einem 18—20 mm weiten Reagierglas einige Minuten, läßt auf 18°—20° C. erkalten, filtriert in ein gleich weites Glas, fügt Wasser hinzu und schüttelt, so trübt sich die Flüssigkeit bei reinem Wachs nur wenig, während sich bei stearinsäurehaltigem Flocken ausscheiden. Bei nur 1% Stearinsäure entsteht noch ein unverkennbarer Niederschlag (Röttger).[2])

Die v. Hüblsche Methode gestattet ferner, vorausgesetzt, daß ein Zusatz von Harz ausgeschlossen ist, die Quantität des Stearinsäurezusatzes näherungsweise zu bestimmen. Die Säurezahlen von reinem Bienenwachs und Stearinsäure sind 20 und 195, die der Probe sei gleich s gefunden. Der Stearinsäuregehalt K ist dann:

$$K = \frac{100(s-20)}{175}.$$

Jean[3]) erwärmt zur Bestimmung der Stearinsäure in Bienenwachs 3—4 g der Probe mit 60 ccm 96%igem Alkohol zum Kochen, läßt abkühlen und titriert die in Lösung gebliebene Stearinsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator mit $^1/_2$ n-Kalilauge.

Dieses Verfahren, welches gleichfalls nur bei Abwesenheit von Harz ausgeführt werden kann, wird keine genauen Resultate liefern, da auch ein, wenn auch geringer Teil von Cerotinsäure in dem Alkohol gelöst bleiben wird.

Erkennung des Gehaltes an Carnaubawachs.

Ein Zusatz von Carnaubawachs drückt die Säurezahl herab, während die Ätherzahl unverändert bleibt. Das spezifische Gewicht und der Schmelzpunkt der Probe werden erhöht. In wichtigen Fällen wird vielleicht auch das folgende, einigermaßen umständliche Verfahren von Allen einzuschlagen sein.

Man neutralisiert die mit Alkohol übergossene, erwärmte Probe nach Zusatz von Phenolphtaleïn genau mit alkoholischer Kalilauge, läßt erkalten, sammelt den unverseift gebliebenen Anteil und verseift denselben mit alkoholischer Kalilauge. Die Lösung wird mit

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 147. 227.
[2]) Chem.-Ztg. 1890. 606.
[3]) Rev. chim. analyt. 1894. 2. 169.

Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Petroleumäther extrahiert und endlich mit heißer Salzsäure zersetzt. Reines Bienenwachs liefert bei 62° C. schmelzende Palmitinsäure, Carnaubawachs bei 79° C. schmelzende Cerotinsäure.

Besser als dieses Verfahren eignet sich die refraktometrische Untersuchung der Probe nach Marpmann (s. S. 141).

Carnaubawachs ergibt bei 40° C. eine Refraktometeranzeige 66, Bienenwachs eine solche von 42—46. Prosio[1]) nimmt die refraktometrische Prüfung bei 64° C. vor. Bei dieser Temperatur ist die Refraktometeranzeige für reines Bienenwachs meist 30·5—31·5, ein Zusatz von Carnaubawachs erhöht sie über 32.

Bestimmung des Harzgehaltes.

Mit Harz versetztes Wachs ist klebrig und hat eine andere Farbe und anderen Geruch als reines Wachs.

Wird mit Harz verfälschtes Wachs im geschmolzenen Zustande mit 3—4 Tropfen Schwefelsäure versetzt, so färbt es sich drachenblutrot und erscheint nach dem Erstarren violett, bei sehr kleinem Harzgehalte grünlich.

Besser eignet sich zum Nachweis von Harz in Wachs die Reaktion von Morawski und Storch (S. 281).

Schmidt,[2]) Röttger[3]) und Buchner[4]) empfehlen zum Nachweis von Harz im Bienenwachse die Donathsche Reaktion:[5])

5 g der Probe werden mit der 4—5fachen Menge Salpetersäure (1·32—1·33) eine Minute lang gekocht. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Ammoniak stark alkalisch gemacht. Bei reinem Wachs ist die abgegossene Flüssigkeit gelb gefärbt, bei Gegenwart von Harz mehr oder weniger rotbraun. Eventuell kann auch der durch 50%igen Alkohol aus dem Wachse extrahierte Anteil, welcher das Harz enthält, zur Probe verwendet werden. Durch Wägung des Rückstandes von der Alkoholextraktion kann auch näherungsweise die Menge des Harzes gefunden werden, da verdünnter Alkohol Cerotinsäure und Stearinsäure kaum löst.

Nach Röttger kann mit Hilfe dieser Reaktion noch 1% Kolophonium mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Die Säurezahl und die Refraktometeranzeige wird durch Harz erhöht.

---

[1]) Staz. Speriment. agrar. ital. 1901. 34. 122; Chem.-Ztg. Rep. 1901. 221.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18. 835.
[3]) Chem.-Ztg. 1891. 15. 45.
[4]) ibid. 1893. 918.
[5]) Die Prüfung der Schmiermaterialien. Otto Protz, Leoben 1879.

Zur quantitativen Bestimmung des Harzes in Wachs können auch die Methoden von Twitchell und von Gladding (S. 284 ff.) benutzt werden. Nur muß in diesem Falle die verseifte Probe in bekannter Weise zuerst von den Wachsalkoholen und den anderen unverseifbaren Bestandteilen befreit und nach Abscheidung des Gemenges von Fettsäuren und Harzsäuren mit einer Säure dieses Gemenge der Analyse nach dem einen oder dem anderen Verfahren unterzogen werden.

3. Insektenwachs.[1])

Chinesisches Wachs, Chinesisches Baumwachs. — Cire d'insectes. — Insect wax, Chinese wax, Chinese vegetable wax.

Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Säurezahl	Verseifungszahl	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefraktometer
Bei 15° C.: 0·970 (Allen), 0·970 (Marpmann), 0·926 (Gehe & Co.). Bei 99° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·810 (Allen).	81·5°—83° C. (Allen) 81° C. (Herbig) 82°—83° C. (Gehe & Co.) 81·5°—83° C. (Henriques) 82° C. (Marpmann)	80·5° bis 81° C. (Allen)	0 (Allen)	63·0 (?) (Allen) 77·91 (Herbig) 80·5—93 (Henriques)	Bei 40° C.: 46 (Marpmann)

Das Insektenwachs wird von dem auf der chinesischen Esche, Fraxinus chinensis, lebenden Coccus ceriferus Fabr. produziert.

Dieses Wachs kommt in großen, runden Broten in den Handel, ist rein weiß bis gelblich, geschmacklos, glänzend und kristallinisch und besitzt einen schwachen, an Talg erinnernden Geruch. Es sieht dem Walrat ähnlich, ist aber spröder und härter und pulverisierbar.

Es besteht nach Brodie aus fast reinem Cerotinsäure-Cerylather.[2]) Nach Herbig ist jedoch das Vorkommen einer zweiten, hochmolekularen Säure ($C_{29}H_{58}O_2$?), ferner dasjenige einer niedrigen Säure und endlich das eines zweiten Alkohols in dem Wachse wahrscheinlich.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1895. 34. 765 und Dinglers Polyt. Journ. 1896. 301. 114; Zeitschr. f. öff. Chem. Bd. IV. Heft 12.

[2]) Brodie, Liebigs Ann. 67. 199.

Das Insektenwachs ist in siedendem Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich und kristallisiert beim Erkalten in kleinen, nadelförmigen Blättchen. In Alkohol und Aceton ist es selbst in der Siedehitze nur äußerst wenig löslich, desgleichen in Äther und Petroläther. Es ist sehr schwer verseifbar.

In China und Japan wird es seiner Schwerschmelzbarkeit halber hauptsächlich als Kerzenmaterial benutzt. Es soll ferner zum Appretieren von Papier und Baumwollwaren, zum Glänzendmachen von Seide, als Politurlack zum Polieren von Steatitskulpturen und zum Überziehen von Pillen Verwendung finden.[1])

4. Walrat.

Spermacet. — Sperma Ceti, Cetaceum. — Cétine, Ambre blanc, Blanc de baleine. — Spermaceti, Cetine.

Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Säurezahl	Kritische Lösungstemperatur nach Crismer
Bei 15° C.: 0·960 (Dieterich), 0·943 (Schädler), 0·905 (?) bis 0·945 (Lymann Kebler). Bei 60° C. (Wasser von 15·5° C. = 1): 0·8358 (Allen). Bei 98° C.: 0·8086 (Allen).	44°—44·5° C. (Wimmel) 43·5°—44·1° C. Rüdorff) 45° C. (Barfoed) 49·0° C. (Allen) 42°—47° C. (Lymann (Kebler)	43·4°—44·2° C. (Rüdorff) 48·0° C. (Allen)	108·1 (Becker) 128 (Allen) 125·8—134·6 (Lymann Kebler) 130·6—131·4 (Henriques)	0—5·17, je nach dem Alter (Lymann Kebler)[2])	117° C.

Der Walrat wird aus dem Potwaltran (s. dort) gewonnen. Er bildet eine schön glänzende, weiße, durchscheinende, blättrig-kristallinische, spröde Masse, die im geschmolzenen Zustande auf Papier gebracht, einen Fettfleck macht.

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1897. 290.

[2]) Chem.-Ztg. Rep. 1896. 88; aus Amer. Journ. Pharm. 1896. 68. 7.

In kaltem, 98%igem Alkohol ist er sehr wenig, in 90%igem ganz unlöslich, löst sich dagegen in heißem Alkohol leicht auf und kristallisiert beim Erkalten aus.

Der Hauptbestandteil des Walrates ist das bei 48·9°—55° C. schmelzende Cetin (s. S. 71), d. i. Palmitinsäure-Cetyläther, außerdem enthält er noch geringe Mengen von ähnlichen Estern und von Glyceriden der Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure,[1]) von welchen das Cetin durch Umkristallisieren aus Alkohol getrennt werden kann. Auf diese Weise gereinigtes Cetin gibt beim Erhitzen keinen Akroleïngeruch, was bei gewöhnlichem Spermacet der Fall ist. Walrat läßt sich mit alkoholischer Kalilauge leicht verseifen; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so fällt Cetylalkohol aus.

Man kann den Walrat nicht leicht verfälschen, weil er durch jeden Zusatz seine Eigenschaften sehr auffallend ändert, weniger durchscheinend wird und seine kristallinische Struktur verliert. Zu seiner Prüfung auf Zusätze von Stearinsäure, Talg, Paraffin und Bienenwachs kann man übrigens wie beim Bienenwachs vorgehen, wobei zu bemerken ist, daß er keine oder nur äußerst geringe Mengen von freien Fettsäuren enthält.

Zur raschen Prüfung auf Stearinsäure[2]) schmilzt man die Probe in einer Schale, rührt einige Augenblicke mit etwas Ammoniak um, läßt erkalten, hebt den Fettkuchen ab und säuert die Flüssigkeit mit Salzsäure an, wobei sich die Stearinsäure abscheidet. Auf diese Weise läßt sich noch 1% Stearinsäure nachweisen. Außerdem würde Stearinsäure die Säurezahl sehr erhöhen. Die Gegenwart von Talg könnte an der erhöhten Verseifungszahl und an der Jodzahl erkannt werden.

---

[1]) Heintz, Liebigs Ann. 92. 291.
[2]) Les corps gras industr. 13. 207.

XIII.

Beispiele.

In welcher Weise die beschriebenen Methoden zur Untersuchung technischer Produkte verwendet werden können, sei an den folgenden beiden Beispielen gezeigt.

1. Tournanteöl.

Eine als Tournanteöl verkaufte Ölmischung hatte 0·933 spez. Gew. bei 17·5° C. und zeigte folgende Zahlen:

Säurezahl	54·9
Verseifungszahl	186·4
Jodzahl	90·5
Acetylzahl	54·9

Die hohe Acetylzahl, das erhöhte, spezifische Gewicht und die erniedrigte Verseifungszahl lassen die Gegenwart von Ricinußöl unzweifelhaft erkennen. Da reines Ricinusöl die Acetylzahl 153 zeigt, so enthält das Öl näherungsweise

$$\text{Ricinusöl} = \frac{54{\cdot}9 \times 100}{153} = 36\,\%.$$

Durch das Verhalten gegen Salpetersäure gab sich die Gegenwart von Baumwollsamenöl zu erkennen. Aus der Jodzahl kann man, wenn man annimmt, daß die Probe neben Ricinusöl noch echtes Tournanteöl oder eine Mischung von Olivenöl und Ölsäure enthalte, welche Öle sämtlich ca. 83 % Jod addieren, den Cottonölgehalt nach S. 402 berechnen, wobei die Jodzahl des Cottonöls gleich 108 gesetzt wird.

$$\text{Cottonöl} = \frac{100\,(J - n)}{m - n} = \frac{100\,(90{\cdot}5 - 83)}{108 - 83} = 30\,\%.$$

Berücksichtigt man, daß Ölsäure die Säurezahl 199 besitzt, so entsprechen der Säurezahl 54·9 nahezu 27·6 % freier Ölsäure, so daß nur noch 6·4 % aus echtem Tournanteöl stammendes Neutralfett vorhanden sein können. Da aber Tournanteöl ca. 26 % freier Ölsäure enthält, so sind diesen 6·4 % noch 1·6 % freier Fettsäuren zuzuzählen und dieselben dagegen von der zugesetzten Menge technischer Ölsäure abzuziehen.

Demnach kann ein der untersuchten Probe vollkommen gleiches Produkt durch Zusammenmischen in folgender Weise hergestellt werden:

Ricinusöl	36 %
Cottonöl	30 %
Tournanteöl	8 %
Technische Ölsäure	26 %
	100 %

2. Produkt der Einwirkung von Chlorzink auf Ölsäure.

Nach v. Schmidt[1]) kann man Ölsäure durch Erhitzen mit Chlorzink in festes Fett verwandeln. 500 g Ölsäure werden mit 50 g Chlorzink im Ölbade so lange auf genau 185° C. erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure beim Abkühlen erstarrt. Man gießt in verdünnte Salzsäure und kocht wiederholt mittelst einströmenden Wasserdampfes aus.

Ein auf diesem Wege dargestelltes Produkt zeigte die Konsistenz des Schmalzes und wies folgende Zahlen auf:

Säurezahl	124·9
Verseifungszahl	179·7
Ätherzahl	54·8
Konstante Säurezahl	125·7
Konstante Verseifungszahl . . .	180·8
Konstante Ätherzahl	55·1
Acetylsäurezahl	114·9
Acetylverseifungszahl	201·0
Acetylzahl	86·1
Jodzahl	36·0

Aus diesen Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

---

[1]) Benedikt, Monatshefte f. Chemie 1880. März.

Die Säurezahl ist gegenüber der Ölsäure mit der Säurezahl 198·9 bedeutend erniedrigt. Somit muß ein Teil der Ölsäure entweder polymerisiert oder in Anhydride verwandelt worden sein.

Das Auftreten einer Ätherzahl, welche sich aus der Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl ergibt, deutet auf die Gegenwart verseifbarer Anhydride.

Aber auch die Verseifungszahl ist mit 179·7 immer noch für ein Gemisch von Fettsäuren, welche auf eine Carboxylgruppe nicht mehr als 18 Kohlenstoffatome enthalten, mit Anhydriden derselben Ordnung zu niedrig. Es muß demnach Polymerisation oder die Bildung von unverseifbaren Anhydriden eingetreten sein.

Zur Ermittlung eines Gehaltes an unverseifbaren Anhydriden wurden 100 g des Fettgemisches in Weingeist gelöst, mit 40 g in wenig Wasser gelöstem Ätznatron versetzt und gekocht.

Zur Extraktion unverseifter Anteile aus Seifenlösungen ist Äther weniger geeignet, weil sich die Schichten nach dem Schütteln schwer trennen. Man schüttelt daher die alkoholische Flüssigkeit am besten mit Petroleumäther und setzt, falls sich die Flüssigkeiten miteinander mischen, nachträglich noch etwas Wasser zu, worauf die Trennung rasch und scharf erfolgt. Die Seifenlösung wurde in dieser Weise dreimal extrahiert, die Auszüge mit Wasser gewaschen, abdestilliert, der Rückstand unter wiederholtem Zusatz von etwas Alkohol erst auf dem Wasserbade und dann bei 105° C. getrocknet. Sein Gewicht betrug 8 g, entsprechend 8%.

Dieses Anhydrid wird durch alkoholische Kalilauge erst bei 150° C. verseift. Es stellt eine zähe Flüssigkeit von gelber Farbe dar und ist unlöslich in Alkohol. Es addiert kein Jod und zeigt weder eine Säure- noch eine Verseifungszahl.

Die konstante Ätherzahl (S. 238) deutet mit Bestimmtheit auf die Gegenwart solcher Anhydride, welche durch Alkalien zwar in die Alkalisalze der entsprechenden Säuren übergeführt werden, sich aber sofort wieder zurückbilden, wenn diese Salze durch Säuren zerlegt werden.

Zur Isolierung dieses leicht verseifbaren Anhydrides wurde die stark alkalische, weingeistige Seifenlösung benutzt, aus welcher mit Petroleumäther das unverseifbare, flüssige Anhydrid extrahiert worden war. Die Flüssigkeit wurde mit heißem Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols eingedampft.

Die aufschwimmende Fettschichte, welche 100 g des ursprünglichen Produktes entsprach, wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und mußte nun auf das genaueste mit Natronlauge neu-

tralisiert werden, da schon der geringste Überschuß einen Teil des Anhydrides verseift und damit der nachfolgenden Extraktion entzogen hätte. Zu diesem Zwecke wurde die ganze Substanz in 500 ccm Alkohol gelöst, davon 50 ccm abgemessen, mit Phenolphtaleïn versetzt und mittelst einer Bürette mit einer verdünnten, nicht titrierten Natronlauge tropfenweise bis zur beginnenden Rotfärbung versetzt, wozu 39·4 ccm notwendig waren. Demnach mußten die restlichen 450 ccm Fettlösung $9 \times 39{\cdot}4 = 354{\cdot}6$ ccm Natronlauge erfordern. Die Lösung konnte daher unter Umschwenken sofort mit 340 ccm Natronlauge versetzt werden, wonach vorsichtig zu Ende titriert wurde. Durch Extraktion mit Petroleumäther wurden nun 28 g einer weißen, kristallinischen Masse erhalten, welche nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Weingeist gekrümmte Nadeln bildete und bei 51·2° C. schmolz. Das Produkt zeigt keine Jodzahl und keine Säurezahl, die Verseifungszahl wurde zu 199 gefunden. Dasselbe ist offenbar mit dem von Geitel entdeckten Lakton der γ-Oxystearinsäure, dem Stearolakton, identisch. Damit stimmt auch das Ergebnis der Elementaranalyse überein:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$
C	76·41 %	76·60 %
H	12·05 „	12·05 „
O	—	11·35 „
		100·00 %

Die quantitative Zusammensetzung des nicht destillierten Einwirkungsproduktes von Chlorzink auf Ölsäure kann nun in folgender Weise berechnet werden.

Die konstante Ätherzahl ist gleich der gewöhnlichen Ätherzahl, folglich sind keine bleibend verseifbaren Anhydride vorhanden.

Die konstante Ätherzahl ist 55·1. Reines Stearolakton hat die Ätherzahl 198·9, folglich enthält die Substanz 55 100 : 1988 = 27·7 oder rund 28 % Stearolakton, was mit der direkten Bestimmung vollständig übereinstimmt.

Aus der Jodzahl findet man den Gehalt an Ölsäure, resp. an Ölsäure und Isoölsäure zusammen. Da reine Ölsäuren 90·07 % Jod addieren, entspricht die Jodzahl 36 einem Gehalte von 40 % Ölsäuren.

Die Acetylzahl wird aus der Differenz der Acetylverseifungszahl und Acetylsäurezahl gebildet, sie beträgt, wie oben ersichtlich, 86·1. Davon ist die konstante Verseifungszahl in Abzug zu bringen.

Acetylzahl	86·1
Konstante Verseifungszahl . .	55·1
Reine Acetylzahl	31·0

Aus der reinen Acetylzahl findet man den Gehalt an β-Oxystearinsäure nach Formel 2 auf S. 235.

$$X = \frac{100\, c\, M}{56\,100 - 42\, c}.$$

Das Molekulargewicht der Oxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_3$ ist 300, *c* wurde durch den Versuch zu 31·0 gefunden. Folglich ist der Gehalt an Oxystearinsäure

$$X = \frac{100 \times 31 \times 300}{56100 - 42 \times 31} = 16{\cdot}97\,\%.$$

Somit hat das nicht destillierte Fett näherungsweise folgende Zusammensetzung:

Flüssiges Anhydrid	8%
Stearolakton	28 „
Oxystearinsäure	17 „
Ölsäuren	40 „
Gesättigte Fettsäuren . . .	7 „
Summe	100%

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, ist der Gehalt an „gesättigten Fettsäuren“ aus der Differenz ermittelt worden, doch läßt sich die angegebene Zahl noch vermittelst der direkt ermittelten Säurezahl auf ihre Richtigkeit prüfen.

Säurezahl der Fettmasse	124·9
40% Ölsäure bedingen eine Säurezahl . . .	79·6
17% Oxystearinsäure bedingen eine Säurezahl	31·8
Rest	13·5

Es sind somit neben Ölsäure und Oxystearinsäure noch andere Fettsäuren vorhanden, zu deren Absättigung 13·5‰ der Fettmasse an Kalihydrat verbraucht werden.

Die Säurezahl dieser Fettsäuren im isolierten Zustande ergibt sich aus der Proportion

$$7 : 13{\cdot}5 = 100 : S$$

und somit

$$S = 193.$$

Dieselbe fällt nahezu mit der Säurezahl der Ölsäure 198·9 zusammen, doch ist die Bestimmung natürlich nicht genau, da die Menge dieser gesättigten Fettsäuren nur aus der Differenz erschlossen ist.

Ein weiteres, gewichtiges Argument für die Annahme, daß sich gesättigte Fettsäuren in dem analysierten Gemisch befinden, bietet das Verhalten von Ölsäure gegen Chlorzink bei Temperaturen, welche 195^0 C. übersteigen.

Eine durch zwei Stunden auf 200^0 C. erhitzte, nachher mit Salzsäure ausgekochte Mischung von Ölsäure mit 10$^0/_0$ Chlorzink war dickflüssig und in Alkohol nur teilweise löslich. Sie zeigte folgende Konstanten:

Säurezahl	113
Verseifungszahl	142
Acetylverseifungszahl	140
Jodzahl	22

Aus dem Umstande, daß die Verseifungs- und die Acetylverseifungszahlen gleich groß sind, ergibt sich die Abwesenheit von Oxystearinsäure, welche bei der Steigerung der Temperatur von 185^0 auf 200^0 C. wohl zum größten Teile in ihr unverseifbares Anhydrid übergeführt wurde, wodurch sich der Gehalt des Produktes an demselben von 8 auf 21$^0/_0$ erhob.

Ein direkter Versuch mit reiner Oxystearinsäure hat in der Tat gezeigt, daß sich dieselbe beim Erhitzen mit Chlorzink auf 200^0 C. in eine zähe, in Kalilauge unlösliche Flüssigkeit verwandelt.

Der Ölsäuregehalt ist, wie sich aus der Jodzahl 22 ergibt, von 40 auf 24$^0/_0$ gesunken.

Die Betrachtung der Säurezahl ergibt folgendes:

Säurezahl	113
Säurezahl entsprechend 24$^0/_0$ Ölsäure . .	48
Differenz	65

In einem Gramme der Substanz müssen also noch so viel andere Säuren enthalten sein, daß deren Menge imstande ist, 65 mg Kalihydrat abzusättigen. Diese Differenz ist eine so große, daß sie unmöglich auf Versuchsfehler zurückgeführt werden kann, und da die Analyse die Abwesenheit von Oxyfettsäuren ergab, kann dieser Rest nur aus gesättigten, nicht hydroxylhaltigen Säuren bestehen. Dieselben sind sämtlich, oder doch zum größten Teile flüssig und liefern auch kein festes Destillat, sind also vorläufig für die Technik unbrauchbar.

Untersuchung des Rohdestillates.

Die unter vermindertem Drucke destillierte Masse gab nach dem Waschen mit Wasser folgende Zahlen:

Säurezahl	126·3
Verseifungszahl . . .	188·1
Ätherzahl	61·8
Acetylsäurezahl . . .	127·0
Acetylverseifungszahl .	189·0
Acetylzahl	62·0
Jodzahl	47·1
Unverseifbares	13·6%

Die Menge des unverseifbaren Anteiles wurde einerseits direkt durch Extraktion der alkoholischen Seifenlösung mit Petroleumäther und Wägen des Rückstandes, andererseits aus der Differenz bestimmt, indem die extrahierte Seife mit Salzsäure zerlegt, und das abgeschiedene Fett wieder gewogen wurde.

Der unverseifbare Anteil bildet ein leicht bewegliches, hellgelbes Öl, welches nicht mehr aus Anhydriden, sondern, wie die Elementaranalyse lehrt, aus Kohlenwasserstoffen besteht, denen geringe Mengen sauerstoffhaltiger Körper beigemischt sind ($C = 84·10$ %, $H = 13·70$ %, $O = 2·20$ %).

Die Jodzahl des Unverseifbaren ist 74·1.

Die Zusammensetzung des Rohdestillates ergibt sich aus den oben angeführten Zahlen, wie folgt:

Der Ätherzahl 61·8 entsprechen 31% Stearolakton.

Da die Ätherzahl gleich ist der Acetylzahl, ist keine Oxystearinsäure vorhanden.

An der Jodzahl partizipieren die Ölsäuren und das Unverseifbare.

13·6% Unverseifbares mit der Jodzahl 74·1 absorbieren 10·08% Jod.

Somit bleiben für die Ölsäuren 47·1 — 10·08 = 37·02% Jod. Der Gehalt an Ölsäure und Isoölsäure beträgt demnach 41·13%.

Die Zusammensetzung des Rohdestillates ist demnach:

Unverseifbares . . .	13·6%
Ölsäure und Isoölsäure	41·1 „
Stearolakton	31·0 „
Gesättigte Fettsäuren .	14·3 „
	100·0%

Auch hier ist die Anwesenheit gesättigter Fettsäuren durch die Säurezahl angezeigt, da dieselbe weit höher ist (126·3), als

der ermittelten Ölsäuremenge (41·1 %, beziehungsweise Säurezahl 82) entspricht.

Die wesentlichsten, durch die Destillation bedingten Veränderungen sind somit einerseits der Zerfall des flüssigen Oxystearinsäureanhydrides, andererseits die Umwandlung der gewöhnlichen Oxystearinsäure in Isoölsäure und Ölsäure.

Untersuchung des festen Anteiles des Destillates. (Kerzenmasse.)

In der Praxis wird das Rohdestillat durch kaltes und warmes Abpressen von den flüssigen Anteilen befreit, im Laboratorium wird diese Trennung durch Aufstreichen auf poröse Platten bewirkt.

Der vollkommen trockene Rückstand erstarrt nach dem Zusammenschmelzen zu einer ganz harten, kristallinischen Masse, welche auf Papier keinen Fettfleck macht und höchstens noch Spuren von flüssiger Ölsäure enthalten kann. Ihr Schmelzpunkt liegt meist bei 41°—42° C.

Die Untersuchung ergab:

Säurezahl	53·3
Verseifungszahl . . .	204·3
Ätherzahl	151·0
Acetylverseifungszahl .	205·0
Jodzahl	14·0

Daraus berechnet sich nach den früher aufgestellten Grundsätzen die Zusammenstellung des Kerzenmateriales:

Stearolakton	75·8 %
Isoölsäure	15·7 „
Gesättigte Fettsäuren .	8·5 „
	100·0 %

Und weiter:

Säurezahl der Kerzenmasse . . .	53·3
Säurezahl von 15·7 % Isoölsäure . .	31·2
Säurezahl von 8·5 % Fettsäuren . .	22·1

Da 8·5 % der gesättigten Fettsäuren 22·1 Säurezahl liefern, so käme diesen Fettsäuren im isolierten Zustande die Säurezahl 260 und nach der Formel

$$M = \frac{56{\cdot}1 \times 1000}{260}$$

das mittlere Molekulargewicht 216 zu, vorausgesetzt, daß dieselben nicht auch Dikarbonsäuren enthalten.

Verzeichnis

derjenigen Zeitschriften, welche bei der Bearbeitung dieses Buches hauptsächlich benutzt worden sind.

Chemiker-Zeitung (Cöthen).
Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie.
Zeitschrift für angewandte Chemie.
Zeitschrift für analytische Chemie.
Dinglers polytechnisches Journal.
Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel etc.
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Archiv der Pharmacie.
Zeitschrift für öffentliche Chemie.
Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie.
Archiv der Pharmacie.
Journal für praktische Chemie.
Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften.
Pharmaceutisches Centralblatt.
Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc.
Annalen der Physik (und Chemie).
Apothekerzeitung.
Pharmaceutische Centralhalle.
Pharmaceutische Post.
Pharmaceutische Zeitung.
Chemisches Centralblatt.
Archiv für Hygiene.
Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland für Pharmacie etc.
Chemisch-technisches Repertorium.
Zeitschrift für physiologische Chemie.
Berichte der pharmaceutischen Gesellschaft.
Zeitschrift für die chemische Industrie.
Chemische Industrie.
Arbeiten aus dem kais. Gesundheitsamte.
Mitteilungen aus den königl. technischen Versuchsanstalten zu Berlin.
Jahresbericht über die Fortschritte der chemischen Technologie.
Mitteilungen des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien.
Seifensiederzeitung.
Milchzeitung.
Österreichische Chemiker- und Technikerzeitung.
Helfenberger Annalen.
Centralblatt für Bakteriologie.
Polytechnisches Notizblatt für Gewerbetreibende, Fabrikanten und Künstler.
Polytechnisches Centralblatt.
Österreichische Chemikerzeitung.
Der Gerber.
The chemical News.
Journal of the chemical society.
American chemical Journal.
The Analyst.
Journal of the society of chem. indust.
Bulletin de la société chimique de Paris.
Annales de chimie [et physique].
Journal de pharmacie et de chimie.
Le Moniteur scientifique.
Les corps gras ind.

Sachregister.

(Die beigesetzten Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.